

**Zur Kenntnis der Reaktivität von
Amino-imino-boranen mit
biogenen Aminen, Heterocyclen
und Polyboranen**

Gilbert Geisberger

Disbui. München
1989



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554827_0026

ZUR KENNTNIS DER REAKTIVITÄT VON
AMINO-IMINO-BORANEN MIT
BIOGENEN AMINEN, HETEROCYCLLEN
UND POLYBORANEN

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Gilbert Geisberger
aus Altötting

März 1989

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 20.04.1989

Ein Experiment ist eine List,
mit der man die Natur dazu bringt,
verständlich zu reden.

Danach muß man nur noch zuhören.

Georg Wald

Ein Dankeschön

Elfi und

meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1987 bis März 1989 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. H. Nöth

durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Nöth danke ich herzlich für das Thema, sein stetes Interesse am Fortgang der vorliegenden Arbeit und seine fachliche sowie großzügige persönliche Förderung.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- den Mitgliedern des Arbeitskreises für das gute Arbeitsklima und ihrer Bereitschaft zur Zusammenarbeit; insbesondere Herrn Dr. B. Brellocks und Herrn Dr. A. Kendrick für anregende und hilfreiche Diskussionen; ferner Herrn Dr. R. Cea für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Pyrimidin-Basen;
- den Herren Prof. Dr. H. Nöth, St. Böck, G. Linti, D. Loderer und K. Polborn für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen;
- Herrn Dr. R. Cea für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Pyrimidin-Basen;
- den Herren V. Göbel, W. Kammerloher, J. Schübel und H. Trauner für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen ihrer Fortgeschrittenen-Praktika;
- allen Arbeitskreismitgliedern, die eigene Arbeitszeit für die Aufnahme von NMR-Spektren zur Verfügung stellten, insbesondere den Herren Dr. B. Brellocks und St. Böck, die bei den ^{15}N -, ^{17}O - und 2D-NMR-Experimenten viel Geschick bewiesen und fachliches Know-how einsetzten;
- den Herren K. Karaghiosoff und M. Schwartz für die Einweisung in die MNDO/CNDO-Berechnungen;
- den Herren H. Lenke und R. Klinger für die zuverlässige Erledigung der glastechnischen Arbeiten;
- allen Angestellten der analytischen und spektroskopischen Abteilungen für die gewissenhafte Durchführung der Untersuchungen.

Ferner gilt mein Dank dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Überlassung von Rechenzeit.

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Einleitung	1
Aufgabenstellung	2

BESCHREIBUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

1	Reaktionen von Aminoiminoboranen <u>1</u> mit Aminosäuren und deren Derivaten	4
1.1	Einleitung	4
1.2	Reaktionen von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, <u>1a</u> , mit bifunktionellen α -Aminosäuren	6
1.2.1	NMR-spektroskopischen Daten	9
1.2.2	IR-Spektren der boriierten Aminosäuren <u>1.4</u> und <u>1.5</u>	16
1.2.3	Kristallstrukturanalyse des 1,3,2-Oxazaborolidinons <u>1.5e</u>	17
1.3	Reaktionen von <u>1a</u> mit N-Alkyl-aminosäuren	20
1.3.1	Spektroskopischen Daten	22
1.4	Reaktionen von $\text{tmpB}=\text{NAr}$, <u>1b</u> , mit bifunktionellen α -Aminosäuren	24
1.4.1	Spektroskopischen Daten	25
1.5	Reaktionen von <u>1a</u> mit Säureamiden und Peptiden	26
1.5.1	Reaktionen mit N-alkylierten Acetamiden	26
1.5.2	Reaktion mit 2,5-Dioxapiperazin	30
1.5.3	Reaktionen mit N-Acyl-aminosäuremethylestern	31
1.5.4	Reaktionen mit Dipeptiden	33
1.5.5	Versuche zur N-/O-Borotropie	35
1.5.6	MNDO-Berechnungen zur Borotropie	36
1.5.7	Zusammenfassung	37



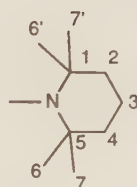
2	Reaktionen von Aminoiminoboranen <u>1</u> mit Pyrimidin-Basen	38
2.1	Einleitung	38
2.2	Reaktionen von <u>1</u> mit 2,4-Dioxypyrimidinen	39
2.2.1	Dikussion der NMR-spektroskopischen Daten	41
2.2.2	IR-Spektren	47
2.2.3	UV-Spektren	48
2.3	Reaktion von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, <u>1a</u> , mit Cytosin	48
2.4	Reaktionen von <u>1a</u> mit teilweise geschützten Pyrimidin-Basen	50
2.4.1	Reaktionen mit 1-Methyl-2,4-dioxypyrimidinen	50
2.4.2	Kristallstrukturanalyse des O-borierten 1-Methyl-thymins <u>2.9b</u>	52
2.4.3	Reaktion mit 3-Methyl-5-carbethoxy-uracil	54
2.5	MNDO- und CNDO-Berechnungen	55
3	Reaktionen von Aminoiminoboranen <u>1</u> mit Purin-Basen	58
3.1	Einleitung	58
3.2	Reaktion von <u>1a</u> mit Theophyllin	59
3.3	Reaktionen von <u>1a</u> mit Adenin-Derivaten	64
3.3.1	Reaktion mit 9-Allyl-adenin	64
3.3.2	Röntgenstrukturanalyse des borierten 9-Allyl-adenin <u>3.4</u>	67
3.3.3	Reaktion mit Adenin	69
3.4	Reaktionen von <u>1a</u> mit 6-Oxo-purinen	71
3.4.1	Reaktion mit Theobromin	71
3.4.2	Reaktion mit 9- ⁱ Propyl-hypoxanthin	73
3.4.3	Reaktion mit Hypoxanthin	74
3.5	MNDO- und CNDO-Berechnungen zur N-/O-Borotropie an 6-Oxo-purinen	77

4	Reaktionen vom Aminoiminoboran <u>1a</u> mit Harnstoffen	79
4.1	Reaktion <u>1a</u> mit Thioharnstoff	79
4.2	Spektroskopische Daten	82
5	Reaktionen vom Aminoiminoboran <u>1a</u> mit Cyanamiden	83
5.1	Einleitung	83
5.2	Reaktion von <u>1a</u> mit Cyanamid	83
5.2.1	Spektroskopische Daten des Diborylcarbodiimids <u>4.3</u>	84
5.2.2	Untersuchungen zur Reaktivität von <u>4.3</u>	86
5.3	Reaktionen von <u>1a</u> mit monoalkylierten Cyanamiden	88
5.3.1	Einleitung	88
5.3.2	Reaktionen von <u>1a</u> mit Alkyl-cyanamiden	89
5.3.3	Spektroskopische Daten	89
5.3.4	Untersuchungen zur Reaktivität von <u>5.3</u>	91
5.4	MNDO-Berechnungen	93
6.	Versuche zur Darstellung Carboran-substituierter Aminoiminoborane	96
6.1	Einleitung	96
6.2	Darstellung von 2-Amino-1-phenyl-o-carboran <u>6.1</u>	97
6.3	Darstellung von 3-Amino-2-methyl-1-phenyl-o-carboran <u>6.2</u>	98
6.3.1	Diskussion der NMR-Spektren von <u>6.2</u>	99
6.3.2	IR-Spektrum von <u>6.2</u>	102
6.4	Synthese von (Alkylamino)(o-carboran-3-ylamino)halogen- boranen <u>6.3</u>	103
6.5	Versuche zur Synthese von (Alkylamino)(o-carboran- 3-ylimino)boranen <u>6.4</u>	104

7	Reaktionen von Aminoiminoboranen <u>1</u> mit höheren Boranen	106
7.1	Einleitung	106
7.2	Umsetzung von <u>1a</u> mit B_3H_7 -THF	107
7.2.1	NMR-Spektroskopie und Struktur von <u>7.3</u>	109
7.2.2	Infrarot-Spektrum von <u>7.3</u>	112
7.2.3	Kristallstrukturanalyse des (μ -Amino)(μ -imino)- tetraborans(8) <u>7.3</u>	113
7.2.4	Versuch zur Umlagerung von <u>7.3</u>	116
7.3	Umsetzung von <u>1a</u> mit $[^nBu_4N]B_3H_8$	118
7.4	Umsetzung von <u>1a</u> mit Pentaboran(9)	119
7.5	Umsetzungen von Aminoiminoboranen <u>1</u> mit Decaboran(14)	119
7.5.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung von <u>7.12</u> und <u>7.13</u>	122
7.5.2	IR-Spektren von <u>7.12</u> und <u>7.13</u>	126
7.5.3	Massenspektroskopische Untersuchung	127
7.5.4	Röntgenstrukturanalyse von 6-(tmpH)(tBuNH)B-B $_{10}H_{12}$ <u>7.12</u>	127
7.6	Versuche zur tmpH-Abspaltung aus <u>7.12</u>	133
7.7	Umsetzung von tmpB=NCMe $_3$, <u>1a</u> , mit 6,9-(Me $_2S$) $_2$ -B $_{10}H_{12}$	134
EXPERIMENTELLER TEIL		135
	Versuche zu Kapitel 1	139
	Versuche zu Kapitel 2	150
	Versuche zu Kapitel 3	154
	Versuch zu Kapitel 4	159
	Versuche zu Kapitel 5	160
	Versuche zu Kapitel 6	164
	Versuche zu Kapitel 7	169
MNDO-BERECHNUNGEN		174
ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE		176
LITERATURVERZEICHNIS		180

Liste der verwendeten Abkürzungen:

Abb.	Abbildung
R, R'	Alkyl-, Aryl-Gruppen
X, Y	funktionelle Reste
Me	Methyl-Gruppe
Et	Ethyl-Gruppe
ⁱ Pr	iso-Propyl-Gruppe
ⁿ Bu	n-Butyl-Gruppe
^t Bu	tert.-Butyl-Gruppe
Ph	Phenyl-Gruppe
tmp	2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Gruppe
LM	Lösungsmittel
RT	Raumtemperatur
ÖV	Ölpumpenvakuum (10^{-2} bis 10^{-3} Torr)
h	Stunde(n)
min	Minuten
J	Kopplungskonstante in Hz
h _{1/2}	Halbhöhenbreite in Hz
s	Singulett
(d)d	(Doppel-)Dublett
(d)t	(Doppel-)Triplett
(d)q	(Doppel-)Quartett
m	Multiplett
IR	Infrarot-Spektrum
MS	Massenspektrum
Sdp.	Siedepunkt
Schmp.	Schmelzpunkt
Zers.	Zersetzung, Zersetzungspunkt



EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Einleitung

Das Element Bor spielte bisher in der Medizin eine nur untergeordnete Rolle¹⁾, obwohl sein Einsatz in der Tumorthherapie schon seit über 50 Jahren bekannt ist²⁾.

Langsame Neutronen gehen mit dem ^{10}B -Isotop (natürliche Häufigkeit neben ^{11}B beträgt 19.6%) eine Kernreaktion ein, in der energiereiche α -Teilchen und Lithium-Rückstoßkerne entstehen:



Die Helium-Teilchenstrahlung besitzt eine Reichweite von ca. $10\mu\text{m}$, dem ungefähren Durchmesser einer Zelle. Ihr Wirkungsradius bleibt somit begrenzt, und das Tumorgewebe kann selektiv zerstört werden. Ein weiterer Vorteil der sogenannten Neutronen-Therapie liegt darin, daß die Reaktanten, einschließlich der langsamen Neutronenstrahlung, gewebeunschädlich sind.

Doch sind folgende Bedingungen zu erfüllen, um eine erfolgreiche Neutronen-Strahlenbehandlung zu ermöglichen:

- a) Eine hohe ^{10}B -Konzentration im Tumorgewebe und ein möglichst kleiner Bor-Gehalt im benachbarten, gesunden Gewebe,
- b) ein ausreichender Neutronenfluß zu den selektiv akkumulierten ^{10}B -Isotopen,
- c) hydrolytische Stabilität und möglichst geringe Toxizität der eingeführten Borverbindungen.

Bei den ersten Therapie-Versuchen am Menschen, 1951 durchgeführt, wurde ^{10}B -markiertes Borax als chemischer Träger eingesetzt³⁾. Die hier

ausgenutzte "selektive Kinetik", die auf einer unterschiedlichen Verteilung der Borverbindung auf einzelne Gewebearten basiert, scheint weniger aussichtsreich zu sein, als die Methode der chemischen Bindung von Substanzen mit hohem ^{10}B -Gehalt an Tumorgewebe Proteine oder tumorspezifischen Antikörper⁴⁾.

Von besonderem Interesse ist daher die Synthese boraloger⁵⁾ und borierter⁶⁾ Aminosäuren, ebenso wie die von funktionalisierten polyedrischen Boranen^{7,8)} zum Einbau in Immunglobulinen.

Aufgabenstellung

Die in den letzten Jahren intensiv untersuchten Aminoiminoborane⁹⁾ sind aufgrund der niedrigen Koordinationszahl zwei am Bor kinetisch stabilisierte, stark ungesättigte Systeme, die mit protonenaktiven Verbindungen wie Carbonsäuren, Säureamiden, Alkoholen und Aminen¹⁰⁾ meist rasch reagieren. Es tritt dabei regiospezifisch eine Insertion in die H-Y-Bindung ein, d. h. Y wandert an das Bor-Atom und der Iminostickstoff wird protoniert.

Eine Aminosäure enthält zwei protonenaktive Zentren, die zu dieser Addition befähigt sind. Mit der Fortsetzung der Untersuchung zur Synthese borierter Aminosäuren, die in der Diplomarbeit¹¹⁾ begonnen wurde, sollte dieses Gebiet durch Untersuchung der Reaktivität von Aminoiminoboranen gegenüber der Peptidbindung abgerundet werden.

Besondere Beachtung galt ferner dem Verhalten von Pyrimidin- und Purin-Basen gegenüber der BN-Dreifachbindung. Es sollte geprüft werden, ob sich die verschiedenen funktionellen Gruppen durch unterschiedliches

reaktives Verhalten auszeichnen. Im Zuge dieser Untersuchungen wurden Harnstoffe, eine weitere Klasse biologisch interessanter Stoffe, mit einem Aminoiminoboran umgesetzt.

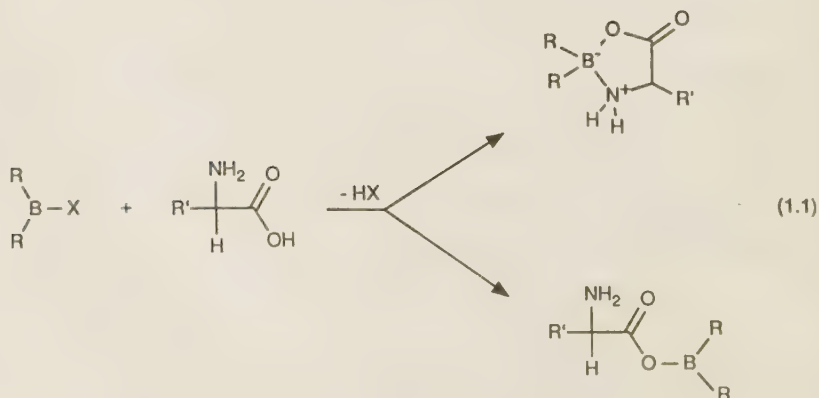
Wie bereits erwähnt, ist in der Krebs-Neutronentherapie ein hoher ^{10}B -Gehalt in den Tumorzellen notwendig. Dies erfordert ein Reagenz, das möglichst viele ^{10}B -Atome in einem Molekül enthält. Aus diesem Grunde sollte ein Aminoiminoboran synthetisiert werden, das als Substituenten ein Polyboran- oder Carboran-Fragment enthält. Da Carborane aus Polyboranen und Alkinen darstellbar sind, wurde die Einwirkung eines Aminoiminoborans auf einige Polyborane untersucht, da erstere mit Aminoalkinen isoelektronisch sind.

BESCHREIBUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

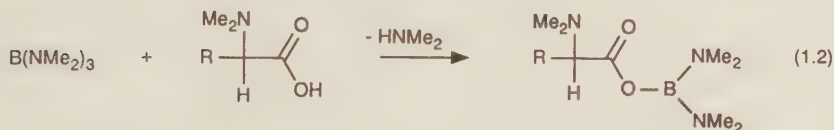
1. Reaktionen von Aminoiminoboranen 1 mit Aminosäuren und deren Derivaten

1.1 Einleitung

Zur Borierung von α -Aminosäuren wurden bisher eine Vielzahl an Reagentien ($X = R^{1-3}$; $X = OR^{4,5}$; $X = R = F^{6}$; $X = I, R = H^{7}$) eingesetzt (Gleichung 1.1). Trialkylborane¹⁻³ reagieren zu Oxazoniaborato-cyclopentanonen, welche durch die Donor-Akzeptor-Bindung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und dem Lewis-aciden Bor-Atom entstehen. Die intramolekulare BN-Koordination bewirkt eine hohe Hydrolysestabilität der farblosen Festsubstanzen. Bei sterisch anspruchsvollen Resten R, wie beispielsweise α -Pinen, bleibt der Ringschluß aus; es werden Verbindungen mit dreifach koordiniertem Bor-Atom isoliert⁵).

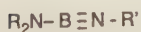


Die intramolekulare Cyclisierung wird auch verhindert, wenn am Bor-Atom die Elektronendichte über pp- π -Rückbindung erhöht ist und dadurch seine Lewis-Acidität gering ist. Ein Beispiel hierfür ist das Reaktionsprodukt von N,N-Dimethylglycin mit Tris(dimethylamino)boran nach (1.2)⁸⁾.



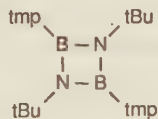
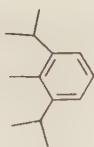
Ein Nachteil der Substitutionsreaktionen (1.2) ist die meist erforderliche hohe Reaktionstemperatur (80 bis 150°C). Mit den Aminoiminoborane 1, deren Synthese⁹⁾ durch sterisch und elektronisch stabilisierende Faktoren gelang, sollte die Darstellung aminoborierter Aminosäuren bei milderen Bedingungen erlauben.

Die Stoffklasse der Aminoiminoborane 1 zeichnet sich, bedingt durch ihren stark ungesättigten und polaren Charakter, durch hohe Reaktivität aus und besitzt daher großes synthetisches Potential¹⁰⁾, welches sogar das der von Paetzold et al. intensiv untersuchten Diorganoiminoborane $\text{R}-\text{B}=\text{N}-\text{R}'$ ¹¹⁾ übertrifft.



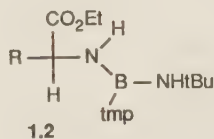
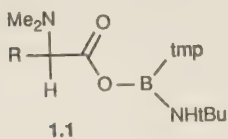
1

<u>1</u>	R_2N	R'
<u>a</u>	tmp	tBu
<u>b</u>	tmp	Ar =



2

U. a. findet der ungesättigte Charakter von 1a in der schnellen Dimerisierung zu dem Diazadiboretidin 2 seinen Ausdruck^{12,13}). Protonenaktive Verbindungen addieren an die BN-Dreifachbindung von 1 unter Insertion in die HY-Bindung¹⁴). Aminosäure-Derivate, deren Amino- oder Säure-Gruppe blockiert ist, verhalten sich gegenüber 1a wie monofunktionelle Carbonsäuren oder Amine, so daß Substanzen des Typs 1.1 oder 1.2 entstehen^{10,15}).



1.2 Reaktionen von tmpB=NCMe₃, 1a, mit bifunktionellen α -Aminosäuren

Die zu Aminoiminoboranen isosteren Inamine bewirken bei der Umsetzung mit Aminosäuren deren Kondensation¹⁶). Ein völlig anderes Verhalten wird bei der Reaktion von 1a mit freien Aminosäuren beobachtet. Die zweifache Borylierung, die der Amino- und Carbonsäure-Gruppe, zu 1.4 konkurriert mit einer intramolekularen Transaminierung, die vom monoborierten 1.3 unter ^tBuNH₂-Abspaltung zu den Oxazaborolidinonen 1.5 führt, wie dem Reaktionsschema (1.3) zu entnehmen ist.

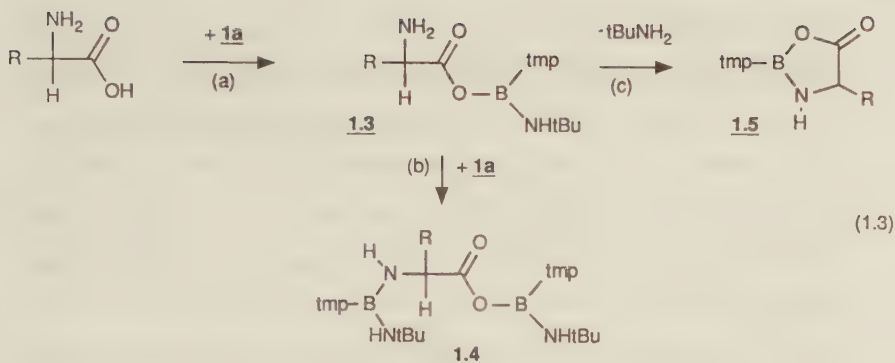


Tabelle 1.1: Produktverteilung (Mol-%) zwischen den borierten Aminosäuren 1.4 und 1.5^{*)}

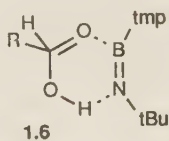
R	Aminosäure		<u>1.4</u>	<u>1.5</u>
H	Glycin	<u>a</u>	100	0
Me	L-Alanin	<u>b</u>	50	50
CHMe ₂	L-Valin	<u>c</u>	20	80
CH ₂ CHMe ₂	L-Leucin	<u>d</u>	35	65
CHMeCH ₂ Me	L-Isoleucin	<u>e</u>	5	95
CMe ₃	DL- ^t Leucin	<u>f</u>	0	100

^{*)} Ermittelt aus den ¹H-NMR-Signalen der α-Protonen.

Die systembedingte, heterogene Reaktion der Komponenten in Hexan ist nach 2 h Rühren bei RT abgeschlossen, was durch ein fehlendes Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 4.0$ im NMR-Spektrum angezeigt wird. Die monoborierte Aminosäure 1.3 kann spektroskopisch nicht nachgewiesen werden, da die heterogene Reaktion (1.3a) wesentlich langsamer abläuft, als die homogenen Schritte (1.3b) und (1.3c). Auch bei 20fachem Überschuß von Glycin in einem polarerem LM wie CH₂Cl₂ wurde kein 1.3a beobachtet. Durch Kristallisation konnten die Borolidinone 1.5 von 1.4 abgetrennt werden, die in Lösung verblieben und nach Abziehen des Solvens als öle

erhalten wurden.

Sehr wahrscheinlich wird bei den oben genannten Umsetzungen das einfach O-borierte Produkt 1.3 und nicht das entsprechende Stickstoff-substituierte Isomere durchlaufen. In der ungeladenen Form der Aminosäuren, wie sie in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan zum größten Teil vorliegen sollten¹⁷⁾, ist das Säure-Proton wesentlich acider als das der Amino-Gruppe, so daß dieses schneller an den Iminostickstoff wandert und der Carboxylat-Sauerstoff am elektrophilen Bor-Atom angreift. Ein sechsgliedriger Übergangszustand 1.6 wäre denkbar.



Thermodynamische Überlegungen sprechen ebenfalls für die Zwischenstufe 1.3, da bei der Bildung einer B-O-Bindung¹⁸⁾ etwa 125 kJ/mol mehr frei werden als bei der Bildung einer B-N-Bindung¹⁹⁾.

Im Gegensatz zu der Reaktion von 1a mit Carbonsäuren¹⁴⁾ tritt keine Borat-Bildung zu $(B(OCO-CHR-NH_2)_4)^-$ ein, da 1a stets im Überschuß vorliegt.

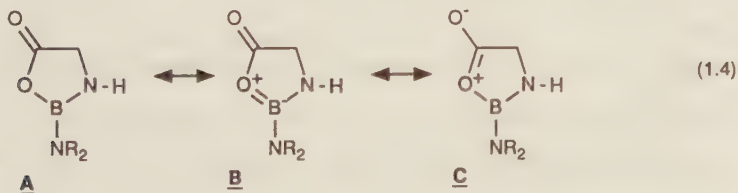
Wie aus Tabelle 1.1 hervorgeht, wird die Produktverteilung 1.4/1.5 durch den Raumanspruch von R gesteuert. Zunehmende Sperrigkeit behindert die zweite Borylierung (1.2b) an der Amino-Funktion, dafür kommt die intramolekulare Transaminierung (1.2c) zum Zuge. Der Vergleich der Ergebnisse mit L-Leucin, L-Isoleucin und DL-tert.-Leucin zeigt, daß die Alkyl-Verzweigung in β -Position den Reaktionsverlauf entscheidend beeinflusst. Dies läßt sich nur damit erklären, wenn die NH_2 -Gruppe in einer Zwischenstufe an das Bor-Atom koordiniert. Diese Chelat-Bildung war beim NMe_2 -Analogen 1.1 nicht beobachtet worden¹⁵⁾. Die anschließen-

de $t\text{BuNH}_2$ -Abspaltung wird durch die sterische Entlastung des Primärproduktes 1.3, Bildung eines für Borverbindungen idealen Fünfringes und durch einen Entropiegewinn begünstigt.

1.2.1 NMR-spektroskopische Daten

Die (Acyloxy)bis(amino)borane 1.1 und Tris(amino)borane 1.2¹⁵⁾ sind durch sehr ähnliche ^{11}B -NMR-Werte charakterisiert. Deshalb lassen sich die beiden Bor-Resonanzen der diborierten Aminosäuren 1.4 (Tabelle 1.2) an einem 200 MHz-Gerät nur im unpolaren LM (z.B. Hexan) getrennt beobachten.

Die ^{11}B -chemischen Verschiebungen der Oxazaborolidinone 1.5 (Tabelle 1.2) liegen bei 27.0 ppm und damit um ca. 3 ppm bei tieferem Feld, als für Oxazaborolidine mit BN_2O -Struktureinheit²⁰⁾ zu erwarten wäre: die Carbonylfunktion konkurriert mit dem Bor-Atom um die π -Elektronendichte des benachbarten Sauerstoffs, so daß auch die Grenzstruktur C in (1.4) zum Grundzustand dieser Moleküle beiträgt.



Die in den Tabellen 1.2 und 1.3 zusammengestellten spektroskopischen Daten der borierten Aminosäuren 1.4 und 1.5 belegen deren Struktur. In den ^1H -NMR-Spektren sind die NH-Protonen bei 1.4 um ca. 1.7 und bei 1.5 um ca. 3.3 ppm besser abgeschirmt als in Aminosäure-Derivaten, in denen sowohl das Bor als auch der Stickstoff vierfach koordiniert vorlie-

gen³⁾. Eine weitere Besonderheit weisen die vicinalen Kopplungskonstanten $^3J(\text{NH}/\text{H}\alpha)$ in den Oxazaborolidinonen 1.5 auf. Sie liegen zwischen 1.7 und 2.0 Hz und sind damit klein verglichen mit denen der acyclischen Systeme 1.5 (11.5 Hz bei 1.4b). Demnach ist der Diederwinkel $\text{HNC}\alpha\text{H}$ kleiner als 60° ²¹⁾.

Sowohl die ^1H - als auch die ^{13}C -Kernresonanzen der H6,7- bzw. der C6,7-Atome sind aufgespalten. Da in den cyclischen Verbindungen 1.5 sterische Gründe nicht Ursache der Rotationshinderung sein können, muß eine starke exocyclische $\text{BN}-\pi$ -Rückbindung vorliegen.

Von boriierten Sauerstoffverbindungen sind bisher nur wenige ^{17}O -NMR-Untersuchungen bekannt²²⁾. Vom L-Valin-Heterocyclus 1.5c gelang die Aufnahme eines ^{17}O -NMR-Spektrums. Im Gegensatz zu L-Valin (ein ^{17}O -Signal der Carboxylat-Gruppe bei 272.9 ppm²³⁾) zeigt 1.5c zwei ^{17}O -Kernresonanzen (Abb. 1.1) bei 363.5 (C=O) und 218.5 ppm (C-O-B), deren Lagen den entsprechenden Absorptionen des 2-Ethyl-1.3.2-dioxaborolan (360.0 und 222.4 ppm)²²⁾ ähneln. Im Vergleich dazu liegen die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte des Essigsäuremethylesters bei 357 und 134 ppm²⁴⁾. Diese Daten belegen für das Oxazaborolidinon 1.5 (Grenzstruktur B in (1.4)) eine starke $\text{BO}-\pi$ -Wechselwirkung.

Aufgrund sehr großer Linienbreiten ist das ^{17}O -NMR-Spektrum des acyclischen, diborierten Glycins 1.4a nur wenig aussagekräftig. Die großen Halbhöhenbreiten werden durch die hohe Molmasse und damit größere Viskosität bei gleicher Konzentration verursacht, die eine längere Korrelationszeit und damit eine kürzere Quadrupol-Relaxationszeit bewirken²⁵⁾.

Tabelle 1.2: ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der boriierten α -Aminosäuren 1.4 und 1.5 (in ppm, LM = C_6D_6)

	$\delta^{11}\text{B}$	h1/2	$\delta^1\text{H}$	H6,7	tBu	NH	H α	H β	H γ ,..	$^3\text{J}(\text{H,H})$
<u>1.4a</u>	26.4 ^{a)}	390	1.3	1.19 ^{b)} 1.18	1.31 ^{b)} 1.20	3.3 (O) 3.1 2.6 (N)	4.15 d	-	H γ ,..	5.9 (NH/ α)
<u>1.4b</u>	26.7 ^{c)}	300	1.4	1.31 ^{b)} 1.29	1.22 ^{b)} 1.21	4.0 (O) 3.1 d 2.5 (N)	4.58 dq	1.34 d		11.5 (NH/ α) 7.1 (α/β)
<u>1.5b</u>	27.4	160	1.2	1.27 1.26	-	2.32	3.40 dq	1.36 d		1.7 (NH/ α) 6.8 (α/β)
<u>1.5c</u>	27.0	160	1.3	1.27 1.25	-	2.30	3.26 dd	1.93 dq	1.11 d 1.08 d	1.7 (NH/ α) 3.7 (α/β) 6.8 (β/γ)
<u>1.5d</u>	27.0	200	1.3	1.28	-	2.78	3.57 dt	1.7-1.4 (H β , H γ)	0.80 d H δ_1 0.74 d H δ_2	1.7 (NH/ α) 5.1 (α/β) 5.6 (β/γ)
<u>1.5e</u>	26.9	240	1.3	1.28 1.26	-	2.52	3.49 dd	1.5-1.2 (H β /H γ_1)	0.77 d H γ_2 0.80 t H δ	1.7 (NH/ α) 3.2 (α/β) 5.9 (β/γ_1)
<u>1.5f</u>	27.0	220	1.3	1.29 1.26	-	2.61	3.18 d	-	0.89 s H γ	2.0 (NH/ α)

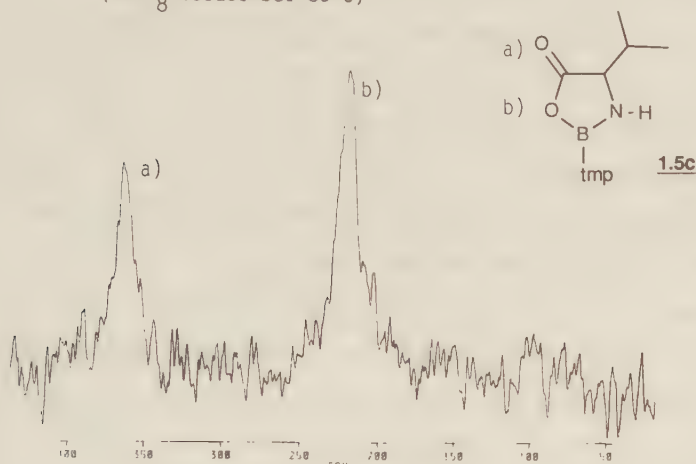
a) 27,4 und 26,3 ppm in Hexan; b) Zuordnung nicht gesichert; c) 27.0 und 25.0 in Hexan.

Tabelle 1.3: ^{13}C -NMR-Daten der boriierten α -Aminosäuren 1.4 und 1.5 (in ppm, LM = C_6D_6 , J in Hz)

	C1,5	C2,4	C6,7	C3	<u>CMe₃</u>	<u>CMe₃</u>	CO ₂	C α	C β	C γ	C δ
<u>1.4a</u>	51.6 51.0	41.4 38.6	32.2 33.4/28.4	19.2 16.9	49.0 47.7	32.4 32.4	172.2	47.8	-	-	-
<u>1.4b</u>	52.2 51.1/50.7	39.1 41.7/41.4	34.5/34.0 32.3/28.5	19.2 18.1	49.0 47.7	32.4 32.4	175.1	51.2	20.8	-	-
<u>1.5b</u>	52.7	39.8	31.9/31.8	16.4	-	-	176.8	52.0	22.9	-	-
<u>1.5ca</u>	52.7	39.8	32.0	16.5	-	-	175.3	61.7	18.2 16.5	-	-
<u>1.5d</u>	52.8	39.8	32.1/32.0	16.5	-	-	176.7	54.9	43.9	25.0	22.9 22.2
<u>1.5e</u>	52.8	40.0	32.1/32.0	16.5	-	-	175.2	61.1	39.2	24.6 15.0	11.9
<u>1.5f</u>	52.8	40.0	32.3/32.0	16.6	-	-	174.6	65.4	34.8	25.5	-

a) $\delta^{17}\text{O}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$), 80°C: 363.5 (C=O), 218.5 (C-O-B).

Abb. 1.1: ^{17}O -NMR-Spektrum des L-Valin-Oxazaborolidinons 1.5c
(in d_8 -Toluol bei 80°C)



In den 70er Jahren wurden zahlreiche ^{14}N -Kernresonanz-Studien an Aminoboranen durchgeführt²⁶⁾. Man stellte fest, daß mit steigender BN-Bindungsordnung eine Entschirmung des ^{14}N -Kerns einhergeht. Obwohl die Empfindlichkeit des ^{14}N -Quadrupolkerns für den NMR-spektroskopischen Nachweis um den Faktor 280 größer ist als für den ^{15}N -Kern, besitzt die ^{14}N -NMR-Spektroskopie ein Manko: die Linienbreite der Signale kann einige kHz betragen, so daß die Spektren großer Moleküle mit mehreren magnetisch und/oder chemisch nicht äquivalenten Stickstoffatomen wegen Signalüberlagerungen nicht interpretierbar sind. Erst die FT-NMR-Spektroskopie ermöglicht eine schnelle Messung des nur in geringer natürlicher Konzentration vorliegenden ^{15}N (0.37%), dessen Kernspin $I = 1/2$ ist. Trotz der vielen Vorteile der ^{15}N -NMR-Spektroskopie²⁷⁾ - die wesentlich kleinere Linienbreite ist nur einer - existieren bisher nur wenige ^{15}N -Vergleichsdaten für Aminoborane²⁸⁾. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen jedoch die ^{14}N - mit den ^{15}N -chemischen Verschiebungen überein.

Stellvertretend für den acyclischen Typ 1.4 wurde ein ^{15}N -DEPT-Experiment vom Glycin-Derivat 1.4a und für den ringförmigen 1.5 eines vom boriierten L-Valin 1.5c durchgeführt. Die t Butylamino-Stickstoffe in 1.4a absorbieren bei 40 bis 50 ppm tieferem Feld als der Aminosäure-Stickstoff mit -313.9 ppm (Tabelle 1.4, Abb. 1.2). Dieser Wert unterscheidet sich nur minimal von dem des N-Atoms in 1.5c, d. h. die Aminosäure-Stickstoffe tragen weniger zur elektronischen Absättigung der Bor-Atome bei als die tmp- und $t\text{Bu-N-}$ Atome.

Nicht nur die ^{15}N -chemischen Verschiebungen, sondern auch die $^1\text{J}(\text{NH})$ -Kopplungen (Tabelle 1.4) sind sehr aufschlußreich, da sie eine Aussage über den s-Charakter der NH-Bindung und damit über die Geometrie am Stickstoff erlauben²⁷⁾. Anhand folgender Korrelation läßt sich näherungsweise die Hybridisierung eines N-Atoms abschätzen³⁰⁾:

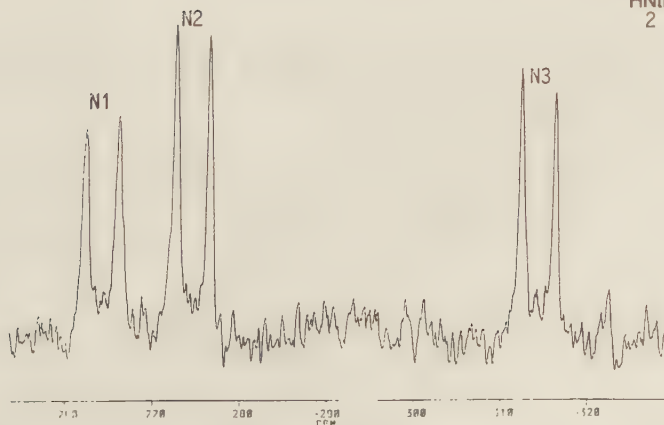
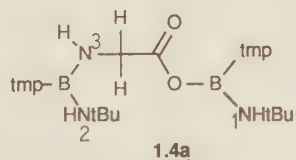
$$^1\text{J}(^{15}\text{N}/^1\text{H}) = -2.33(\%s) + 6(\text{Hz})$$

Die mit dieser Beziehung berechneten %s-Werte (Tabelle 1.4) sind größer, als sie für sp^2 -hybridisierte Stickstoff-Atome zu erwarten sind. Doch erlauben sie qualitative Aussagen. Die NH-Kopplung mit 92.15 Hz in 1.5c ist um ca. 10 Hz größer als in dem acyclischen Glycin-Derivat 1.4a, anderen Aminoboranen²⁸⁾ und dem Borazin (HBNH_3)²⁹⁾. Die Ringspannung im Heterocyclus 1.5c scheint eine Hybridisierungsänderung des N-Atoms zu bewirken, so daß für das an der NH-Bindung beteiligte N-Orbital ein höherer s-Anteil resultiert als bei den anderen genannten Verbindungen (analog zu vincinalen $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Kopplungen in gespannten Cycloalkanen²¹⁾).

Tabelle 1.4: ^{15}N -NMR-Daten (in ppm) und $^{15}\text{N}/^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten der borierten Aminosäuren 1.4a und 1.5c (Numerierung von 1.4a s. Abb. 1.2)

	$\delta^{15}\text{N}$	1J	%s	LM
<u>1.4a</u> N1	-263.5	-77.77	36.0	CDCl_3
N2	-274.1	-79.80	36.8	.
N3	-313.9	-81.16	37.4	
<u>1.5c</u>	-316.5	-92.15	42.1	CDCl_3
$\text{H}_2\text{N-BMe}_2$ ²⁸⁾	-279.3	-80.0		C_6D_6
B(NHMe)_3 ²⁸⁾	-351.7	-80.1		C_6D_6
$(\text{HBNH})_3$ ²⁹⁾		-78.0		

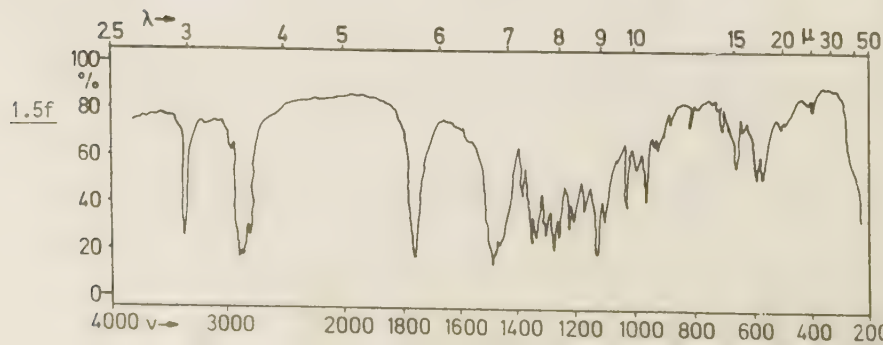
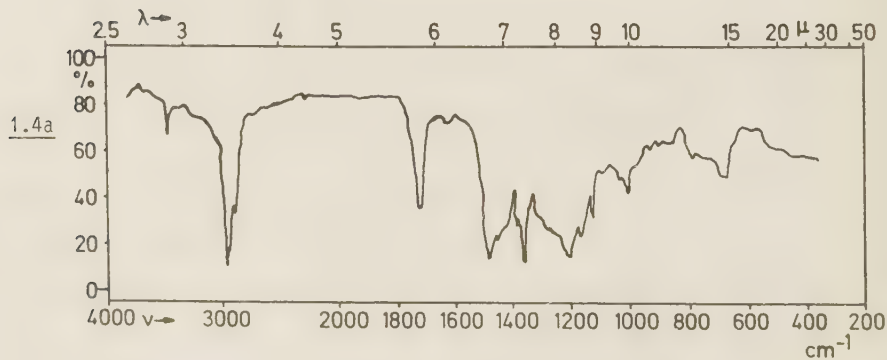
Abb. 1.2: ^{15}N -NMR-Spektrum des diborierten Glycins 1.4a (DEPT; ^1H -gekoppelt; LM = CDCl_3)



1.2.2 IR-Spektren der borierten Aminosäuren 1.4 und 1.5

Die Carbonyl-Bande im Heterocyclus 1.5 bei ca. 1760 cm^{-1} absorbiert um 30 Wellenzahlen höher als im acyclischen, doppelt borierten 1.4. Zurückzuführen ist die Stärkung der C=O-Bindung in 1.5 wohl weniger auf einen größeren Elektronenzug des Bor-Atoms, sondern auf die ebenso bei Lactonen²¹⁾ beobachtete Zunahme der C=O-Frequenz bei Verkleinerung der Ringgröße. Die intensiven NH-Valenzschwingungen der borierten Aminosäuren 1.4 und 1.5 liegen zwischen 3460 und 3440 cm^{-1} .

Abb. 1.3: IR-Spektren des diborierten Glycins 1.4a und des 4-^tBu-1.3.2-Oxazaborolidin-5-on 1.5f (1.4a in CH_2Cl_2 , 1.5f als Nujol/-Hostaflon-Suspension)

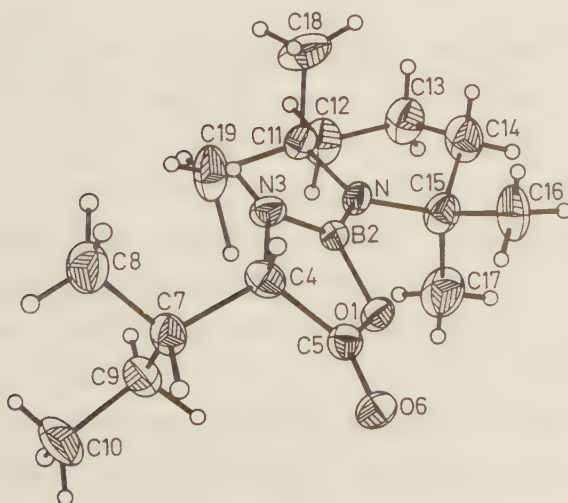


1.2.3 Kristallstrukturanalyse des 1.3.2-Oxazaborolidinons 1.5e

Um Informationen zur Konformation des Fünfringes in 1.5e zu erhalten, diente eine Röntgenstrukturanalyse. Zur Untersuchung geeignete Kristalle des borylierten L-Isoleucins 1.5e fielen aus einer konzentrierten Hexanlösung in Form von farblosen Quadern an. Die orthorhombische Elementarzelle enthält vier Moleküle, als Raumgruppe wurde $P2_12_12_1$ ermittelt. Abb. 1.4 zeigt einen ORTEP-Plot von 1.5e. Tabelle 1.5 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

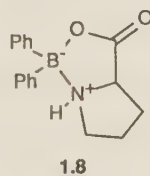
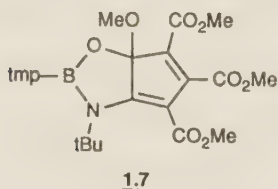
Zentrales Strukturelement ist der nahezu planare Oxazaborolidin-Ring. Die Pentagon-Ringinnenwinkelsumme mit $539,8^\circ$ stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der zu fordernden (540°) überein. Das von U.Wietelmann untersuchte 1.3.2-Oxazaborolidin 1.7³¹⁾ besitzt im Gegensatz dazu Envelope-Konfiguration, wobei das einzige sp^3 -hybridisierte Ringatom um

Abb. 1.4: ORTEP-Plot des borierten L-Isoleucins 1.5e



46 pm (2.7 pm bei 1.5a) aus der Ringebene herausragt. Das trigonal-konfigurierte Bor-Atom in 1.5a gibt der Ringspannung am meisten nach, so daß sein Ringinnenwinkel 107.0° beträgt.

Interessant ist ein Vergleich der BN- und BO-Bindungslängen von 1.5e mit denen im 1-Oxa-3-azonia-2-borato-cyclopentan-5-on 1.8³²⁾. Die BN-Bindung in 1.5e ist um 20 pm und die BO-Bindung um 10 pm kürzer, bedingt durch die pp- π -Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am Stickstoff und Sauerstoff mit dem leeren p_z -Orbital des Bor-Atoms.



Daß die Grenzstruktur C in (1.4) (Seite 9) nicht vernachlässigt werden darf, belegt der, verglichen mit dem in 1.7 kürzere BN-Abstand mit 142.7 pm (150.1 pm in 1.7) und die etwas längere BO-Bindung mit 143.2 pm (140.6 pm in 1.7).

Für das Vorliegen einer starken exocyclischen BN(pp)- π -Rückbindung spricht der BN-Abstand mit 141.8 pm; er ist etwas kürzer als der endocyclische. Ungewöhnlich ist die Twist-Konfiguration des tmp-Ringes. Bisherige Kristallstruktur-Untersuchungen an tmp-Boranen hatten den Piperidino-Sechsring immer in seiner Sessel-Form gezeigt³³⁾. Die C_2N -Ebene des tmp-Restes steht zur Oxazaborolidinon-Ringebene in einem Winkel von 22° . Die Winkelsumme von $359,5^\circ$ am tmp-N-Atom weist dieses als sp^2 -hybridisiert aus, nahezu ideal für die π -Wechselwirkung mit dem Bor-Atom, die schon bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung (Rotationshinderung der tmp-B-Bindung bei RT) postuliert worden war. Im Vergleich dazu sind im Tris(dimethylamino)boran³⁴⁾ die Me_2N -Gruppen um

durchschnittlich 32° gegen die BN_3 -Ebene verdrillt. Auch die BN-Bindungen mit 143.1 pm sind im $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ länger.

Der aus dem ^1H -NMR-Spektrum abgeleitete Wert für den Diederwinkel H3-N3-C4-H4 von kleiner als 60° wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt (55.5°).

Tabelle 1.5: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in $^\circ$) von 1.5a (Standardabweichungen in Klammern); die Bezeichnung der Atome entspricht dem ORTEP-Plot, Abb. 1.5.

Bindungslängen

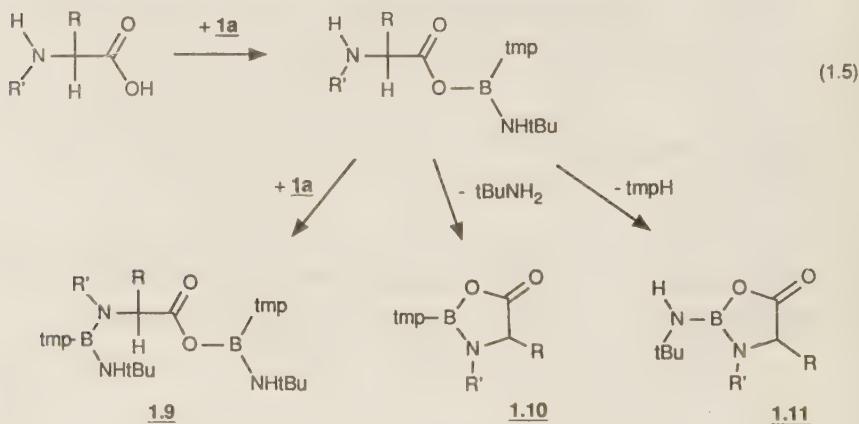
O1-B2 143.2(4)	O1-C5 134.7(4)	C4-C7 154.8(4)
B2-N3 142.7(3)	C5-O6 121.3(4)	B2-N 141.8(4)
N3-C4 145.6(3)	N3-H3 82.7(28)	C11-N 149.4(4)
C4-C5 150.7(4)	C4-H4 84.6(33)	C15-N 151.8(4)

Bindungswinkel

O1-B2-N3 107.8(2)	C4-C5-O6 127.7(3)	N -B2-O1 120.9(3)
B2-N3-C4 109.3(2)	N3-C4-C7 115.7(3)	N -B2-N3 131.3(3)
N3-C4-C5 102.9(2)	B2-N3-H3 128.4(22)	B2-N-C11 120.7(3)
O1-C5-C4 110.5(2)	H3-N3-C4 122.5(21)	B2-N-C15 119.6(2)
B2-O1-C5 109.3(2)	N3-C4-H4 105.7(22)	C11-N-C15 119.2(2)
O1-C5-O6 121.8(3)	H4-C4-C5 113.5(22)	

1.3 Reaktionen von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1a, mit N-Alkyl-aminosäuren

Die Umsetzungen von N,N-Dimethyl-aminosäuren mit dem Aminoiminoboran 1a ergab O-borierte Aminosäuren 1.1. ^{11}B -NMR-Spektren schließen eine Koordination der Me_2N -Gruppe an das Bor-Atom aus¹⁵). Durch die Monoalkylierung des Aminosäure-Stickstoffs wird der Raumbedarf der Amino- im Vergleich zur R_2N -Gruppe herabgesetzt und am N-Atom verbleibt ein aktives Proton, womit sich nach (1.5) ein weiterer Reaktionskanal eröffnet.



Produktverteilung (%)

	R	R'	<u>1.9</u>	<u>1.10</u>	<u>1.11</u>
<u>a</u>	H	Me	40	30	30
<u>b</u>	iPr	iBu	0	0	100

Bei der Reaktion von 1a mit Sarkosin (N-Methyl-glycin) wird nur relativ wenig diboryliertes Produkt 1.9a gebildet. Bei der Umsetzung mit dem Grundkörper, dem Glycin selbst, war zu 100% die doppelt borierte Verbindung 1.4a entstanden. Die Substitution eines H-Atoms gegen eine Methyl-Gruppe bewirkt eine wesentlich langsamere Insertion von 1a in

die NH-Bindung, wie sie allg. bei sekundären Aminen auftritt ^{14,35}).

Die konkurrierende, intramolekulare Reaktion führt überraschenderweise zu zwei verschiedenen Produkten: erstens unter $t\text{BuNH}_2$ -Abspaltung zu 1.10a und zweitens durch Eliminierung von tmpH zu 1.11a in gleichen Anteilen (Variation der Reaktionsbedingungen bringt nur eine minimale Änderung des 1.9/1.10+1.11-Verhältnisses mit sich ³⁶).

Bei dem tmp-substituierten Oxazaborolidinon 1.10 handelt es sich um ein dem System 1.5 entsprechende Verbindung, die auch bei den höheren Aminosäuren gebildet werden (Abschnitt 1.2). Die Entstehung des Heterocyclus 1.11 ist erklärbar durch die größere sterische Entlastung der vierfach koordinierten Zwischenstufe bei der Abspaltung des sekundären Amins Tetramethylpiperidin, dem charakteristischen Reaktionsbild bei Transaminierungen ^{37,38}).

Bei der Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$ 1a mit N-isoButyl-Valin sollte durch die räumliche Abschirmung der NH-Funktion keine doppelte Borierung eintreten. Tatsächlich bildete sich nur das $t\text{BuNH}$ -substituierte Oxazaborolidinon 1.11b, wogegen das L-Valin selbst zu dem tmp-Analogen 1.5c führte (Abschnitt 1.2). Der Fünfring 1.11b entstand nur sehr langsam (6 Tage) aus der acyclischen, monoborierten Zwischenstufe, die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

Die Ergebnisse zeigen, daß durch die Wahl der Alkyl-Substituenten in α -Stellung oder am Stickstoff der Aminosäure der Reaktionsverlauf mit dem Aminoiminoboran 1a vorgezeichnet ist. Beim Grundkörper Glycin läßt sich die Diborierung nicht vermeiden; Alkyl-Gruppen in α -Stellung erzwingen zunehmend die tmp-Oxazaborolidinon-Bildung, dagegen Reste R am N-Atom die Entstehung von $t\text{BuNH}$ -Oxazaborolidinonen.

1.3.1 Diskussion der spektroskopischen Daten

Nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum des tmp-substituierten Oxazaborolidinons 1.10a ist das Bor-Atom mit 29.3 ppm um 4 ppm im Vergleich mit dem entsprechenden $^t\text{BuNH}$ -System 1.11a entschirmt (vgl. Tabelle 1.6). Dies gilt auch für die tmp-gebundenen Heterocyclen 1.5 (Tabelle 1.2). Die Methyl-Gruppe am Stickstoff in 1.10a bewirkt eine Geometrieänderung, da eine nahezu koplanare Einstellung des tmp-Ringes zum C_2BNO -Ring, wie sie für 1.5 röntgenographisch belegt wurde, nicht möglich ist. Die elektronische Absättigung durch den tmp-Stickstoff verschlechtert sich dadurch wesentlich. In den $^t\text{BuNH}$ -Oxazaborolidinonen 1.11 ($\delta^{11}\text{B} = 25.2$ ppm) liegt dagegen wieder eine $\pi\text{-BN}$ -Rückbindung vor, da sich die sterisch weniger anspruchsvolle tert.-Butylamino-Gruppe koplanar zum Borolidinon-Fünfring einstellen kann.

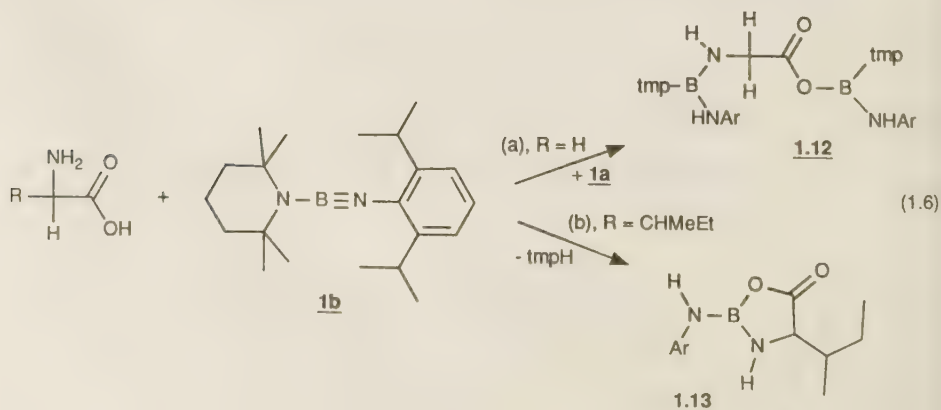
Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der borierten, monoalkylierten Aminosäuren 1.9, 1.10 und 1.11 sind ebenfalls in Tabelle 1.6 zusammengestellt. Auffallend bei den Sarkosin-Derivaten ist, daß in den cyclischen Systemen 1.10a und 1.11a die α -Protonen und die MeN-Gruppe im Vergleich zum diborierten 1.9a jeweils um ca. 1 ppm besser abgeschirmt sind. Ein analoger Trend ist bei den ^{13}C -Kernresonanz-Daten festzustellen. So absorbiert in 1.9a das C_α -Atom um 6 ppm und NCH_3 um 8 bis 10 ppm bei tieferem Feld. Anisotropie-Effekte, wie man sie häufig bei Heterocyclen beobachtet²¹⁾, dürften auch hier eine wichtige Rolle spielen.

1.4 Reaktionen von tmpB=NAr , 1b, mit bifunktionellen α -Aminosäuren

Die kinetische Stabilität der Aminoiminoborane $\text{R}_2\text{N-B=N-R}'$ 1 hängt von den Resten R und R' ab. Das (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 1a bleibt nur in Lösung und bei -20°C einige Wochen monomer^{12,13}. Sterisch anspruchsvollere Reste R', z. B. ortho-substituierte Phenyl-Derivate, unterdrücken die Dimerisierungstendenz. Das 2,6-Diisopropylphenyl-substituierte Aminoiminoborane 1b ist bei RT unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt monomer lagerfähig³⁹. Doch bewirkt die sperrigere Gruppe R' auch eine geringere Reaktivität⁴⁰. Beispielsweise erlaubt der Ersatz der ^tBu -Restes in 1a gegen den 2,6-Diisopropyl-Substituenten die kinetische Stabilisierung von PX_3 -Insertionsprodukten⁴¹.

Zum Vergleich mit den Ergebnissen aus Abschnitt 1.2 wurden die ungeschützten α -Aminosäuren Glycin und L-Isoleucin mit 1b umgesetzt.

Mit dem einfachsten Vertreter der α -Aminosäuren, dem Glycin, hatte das Iminoborane 1b erst nach 70 h Rühren bei RT vollständig abgereagiert. Analog zu 1a entstand ein diboriertes, wachsartiges Produkt, 1.12.



L-Isoleucin weist in α - und β -Stellung eine Alkylgruppen-Verzweigung auf. Bei RT trat keine Reaktion mit 1b ein. Erst nach achtstündigem Kochen unter Rückfluß in CH_2Cl_2 war im ^{11}B -NMR-Spektrum kein 1b mehr nachweisbar. Man isolierte das ArNH-Oxazaborolidinon 1.13 in 85-prozentiger Ausbeute als farblose Festsubstanz.

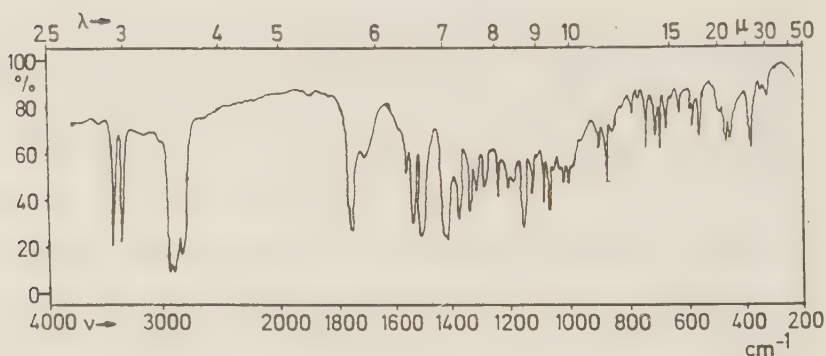
Zur Synthese boriierter Aminosäuren mit dem Aminoiminoboran 1b sind erwartungsgemäß schärfere Reaktionsbedingungen notwendig. Die Reaktionssequenz (1.6a) stimmt im Falle des Glycins mit der (1.3b) von 1a überein. Doch aus dem monoborierten Isoleucin wird bei der intramolekularen Cyclisierung nicht analog zu (1.3c) das primäre Amin Ar-NH₂, sondern tmpH eliminiert. Wie bei den N-monoalkylierten Aminosäuren bereits beobachtet wurde (Abschnitt 1.3), ist das Zwischenprodukt mit vierfach koordiniertem Bor sterisch überfrachtet - stärkere Entlastung erbringt die Abspaltung des sperrigeren Tetramethylpiperidins.

1.4.1 Spektroskopischen Daten

Die ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -Kernresonanz-Daten stehen mit den Strukturen 1.12 und 1.13 im Einklang. Die Signallagen der Wasserstoff- und Kohlenstoff-Atome in den ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren bleiben durch den Ersatz der ^tButylamino- in 1.4a und der Tetramethylpiperidino-Gruppe in 1.5e gegen den 2,6-Diisopropylphenylamino-Rest nahezu unbeeinflusst.

Auffallend am IR-Spektrum des ArNH-Oxazaborolidinons 1.13 (Abb. 1.5) ist, daß die C=O-Valenzschwingung mit 1780 cm^{-1} eine stärkere C=O-Bindung als in den analogen tmp-substituierten Systemen 1.5 (1760 cm^{-1}) nahelegt.

Abb. 1.5: IR-Spektrum des ArNH-Oxazaborolidinons 1.13 (Nujol/Hostaflon)



1.5 Reaktionen von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1a, mit Säureamiden und Peptiden

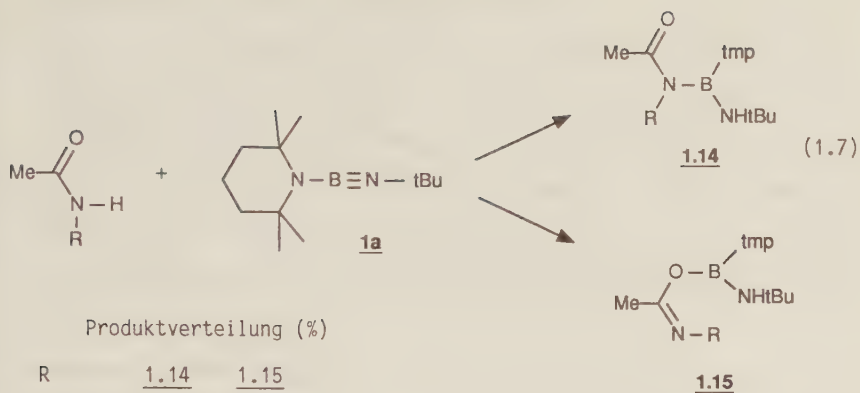
1.5.1 Reaktionen mit N-alkylierten Acetamiden

Antikörper sind Proteine, deren Spezifität durch über tausend miteinander verknüpfte α -Aminosäuren festgelegt ist⁴²⁾. Jede Peptidbindung besitzt ein acides Proton, und ist damit formal in der Lage, mit einem Aminoiminoboran abzureagieren.

Ein N-alkyliertes Acetamid kann man als Modellsystem für eine Peptidbindung auffassen, da es nur ein aktives Proton aufweist und die Reaktionsverhältnisse daher einfach zu überschauen sein sollten. Durch die Alkylgruppe R können die sterischen Verhältnisse am Stickstoff beeinflusst werden.

Nach A.Brandl⁴⁰⁾ reagiert $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$ 1a mit N-Methylacetamid rasch und quantitativ zum N-acyl-substituierten Trisaminoboran 1.14a.

Die Reaktion von 1a mit N-ⁱPropyl- bzw. N-^tButylacetamid liefert hingegen Produktgemische des N- (1.14) und O-borierten Isomeren (1.15).



Das Aminoiminoboran 1a insertiert beim N-ⁱPropylacetamid zu gleichen Anteilen in die NH-Bindung des Amid- und OH-Bindung des Imid-Mesomeren. Bei Erhöhung des sterischen Anspruchs am N-Atom entsteht zu 75% das Sauerstoff-borierte System 1.15c, da der Angriff von 1a am Amid-Stickstoff verlangsamt wird.

Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wird bei der Umsetzung von tmpB=NCMe₃ 1a mit Aceton beobachtet, welches nur in seiner Enolform abreagiert³¹⁾.

Bei den Produkten 1.14 und 1.15 handelt es sich um farblose, im öV destillierbare Öle. Die Auftrennung der Produktgemische gelingt dabei allerdings nicht.

Die Konstitutionen der Bis(amino)amidoborane 1.14 und Bis(amino)carbiminoxyborane 1.15 lassen sich durch die spektroskopischen Daten belegen. Der Übergang von 1.14 zu 1.15 sollte im ^{11}B -NMR eine etwas bessere Abschirmung ($\delta^{11}\text{B} = 25 - 24 \text{ ppm}$) bewirken²⁰). Die ^{11}B -NMR-Spektren der Isomeren-Gemische zeigen jeweils nur ein Signal (Tabelle 1.7), doch die größeren Halbhöhenbreiten von 240 bzw. 290 Hz sprechen für das Vorliegen von zwei verschiedenen Bor-Kernen in ähnlicher chemischer Umgebung.

Da die N-C=O - und O-C=N -Schwingung im nahezu gleichen Bereich absorbieren ($1690\text{-}1630 \text{ cm}^{-1}$)^{21,43}), ist auch aus den IR-Spektren der Verbindungen 1.14/1.15 keine eindeutige Aussage möglich, welches Derivat als Hauptprodukt vorliegt ($\nu_{\text{C=O}}$ in 1.14a⁴⁰) = 1635 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=N}}$ in 1.15c = 1670 cm^{-1}).

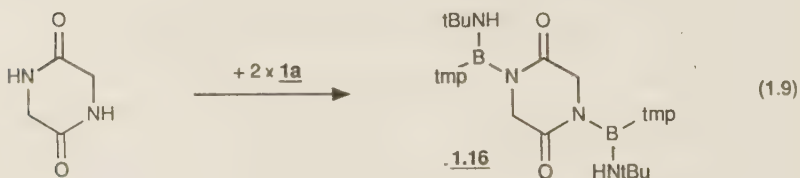
Als ausgezeichnete Sonde zur Unterscheidung der beiden bortropen Systeme hat sich der quartäre Amid-Kohlenstoff erwiesen. Das C-Atom der O-C=N -Funktion ist gegenüber dem der N-C=O -Gruppe um bis zu 20 ppm zu höherem Feld verschoben⁴⁵). Bei den Isomerenpaaren 1.14b/1.15b und 1.14c/1.15c sind die Differenzen mit 6.5 bzw. 4.5 ppm deutlich kleiner, aber immer noch charakteristisch.

Die ^1H -chemischen Verschiebungen der N- und O-borierten Produkte (Tabelle 1.7) weisen ebenfalls einige signifikante Unterschiede aus. Beim Vorliegen der Carbiminoxy-Form 1.15 ist das NH -Proton um etwa 1 ppm stärker entschirmt, die Me-CON -Protonen, analog zum benachbarten Imid-Kohlenstoff im ^{13}C -NMR, sind hingegen zu höherem Feld verschoben.

1.5.2 Reaktion mit 2,5-Dioxapiperazin

Das 2,5-Dioxapiperazin entspricht dem cyclischen Dipeptid des Glycins. Es enthält zwei Amid-Einheiten, die am Stickstoff substituiert sind und damit mit den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Carbonsäureamiden vergleichbar sind. Das gleiche Strukturelement ist auch im 2-Pyrrolidon enthalten, das bei der Umsetzung mit dem Aminoiminoboran 1a das entsprechende N-borierte System bildet⁴⁶⁾.

Das 2,5-Dioxapiperazin reagiert mit der doppelten molaren Menge 1a gemäß (1.9), d. h. es findet nur Insertion in die beiden NH-Bindungen zu dem zweifach borierten Produkt 1.16 statt. Dieser Befund ist von Interesse im Hinblick auf die Untersuchungen zur Reaktivität von 1a gegenüber Pyrimidinen (Kapitel 2, Seite 38), da bei diesen Stickstoff-Heterocyclen Borierung am Sauerstoff eintritt.

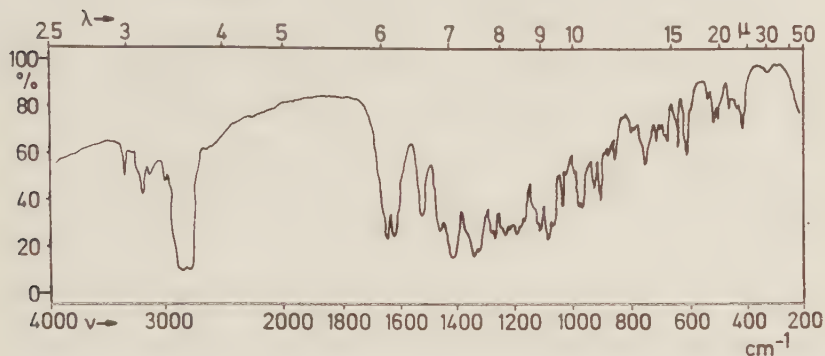


Die lange Reaktionszeit von 20 h wird durch die schlechte Löslichkeit des Dioxapiperazins (enthält eine zweite, stark polare Gruppe) in Hexan verursacht.

Die NMR-spektroskopischen Werte von 1.16 enthält Tabelle 1.7. Das ¹³C-Kernresonanzsignal bei 169.3 ppm kann nur einer O=C-N- und nicht einer isomeren O=C=N-Einheit zugeordnet werden. Die relative Entschirmung der NH-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum bei 3.52 ppm deutet auf eine Wechselwirkung der NH-Wasserstoffatome mit den Carbonylsauerstoffen hin, wie sie bereits für das 2-Pyrrolidinon-Addukt von 1a diskutiert wurde⁴⁶⁾.

Im IR-Spektrum sind drei schwache Banden im Bereich der NH-Valenzschwingungen (3402 , 3258 und 3190 cm^{-1} , die letzten beiden sind aufgrund der breiteren Linien verbrückenden NH-Protonen zuzuordnen) und zwei Amid-Banden (1675 und 1650 cm^{-1}) zu beobachten.

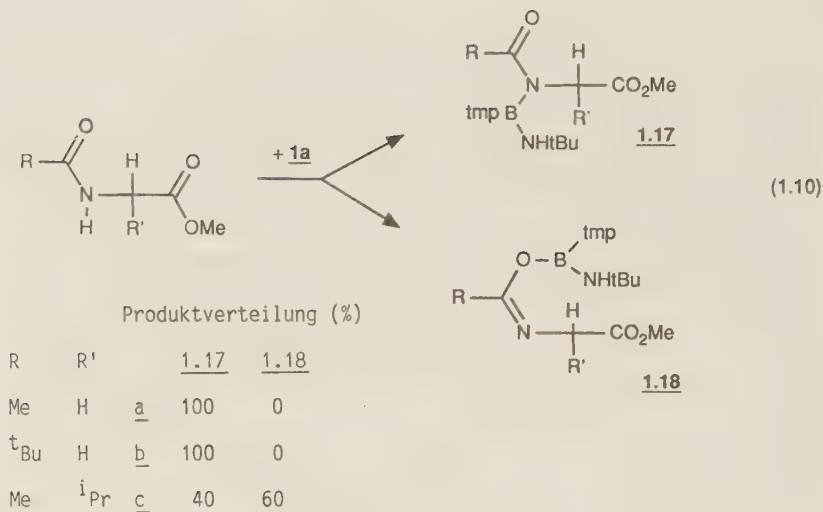
Abb. 1.6: IR-Spektrum des diborierten 2,5-Dioxapiperazins 1.16



1.5.3 Reaktionen mit N-Acyl-aminosäuremethylestern

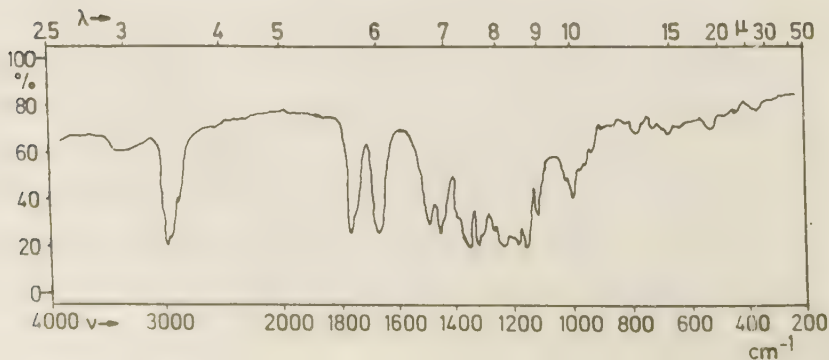
N-Acyl-aminosäureester gleichen in ihrem Molekulaufbau geschützten Di-peptiden. Mit der Wahl des Acyl-Restes kann die räumliche Umgebung des Carbonyl-Sauerstoffs, mit dem Alkyl-Rest R' die Umgebung des Peptid-N-Atoms variiert werden.

Die im Reaktionsschema (1.9) zusammengestellten Ergebnisse fügen sich den in Abschnitt 1.5.1 beschriebenen Resultaten nahtlos an. N-Acetyl-glycinmethylester und Pivalyl-glycinmethylester reagieren mit dem Aminoiminoboran 1a zu den N-borierten Verbindungen 1.17a und 1.17b. Wenn der sterische Anspruch am α -Kohlenstoff durch die Substitution eines Wasserstoff-Atoms gegen eine ⁱPropyl-Gruppe im N-Acetyl-valinmethylester erhöht wird, tritt zu 60% eine O-Borierung zum Bisamino(carbimin-oxy)boran 1.18c ein.



Wie bereits erwähnt (Abschnitte 1.5.1 und 1.5.2) sind die ^{13}C -Kernresonanzen (Tabelle 1.8) der Amid- bzw. Imidoxy-C-Atome Indikatoren für die Unterscheidung der Isomeren 1.17 und 1.18. Im ^{13}C -NMR-Carbonyl-Bereich der Addukte 1.17a und 1.17b beobachtet man je zwei Signale, im Spektrum des Gemisches 1.17c/1.18c entsprechend vier Absorptionen. Der Kohlenstoff in der O=C=N-Einheit in 1.18c ist um 6.4 ppm besser abgeschirmt als das Amid-C-Atom in 1.17c. Die übrigen Signallagen (^{11}B , ^1H , ^{13}C) entsprechen der Erwartung.

Abb. 1.7: IR-Spektrum des N-borierten N-Acetyl-glycylesters 1.17a

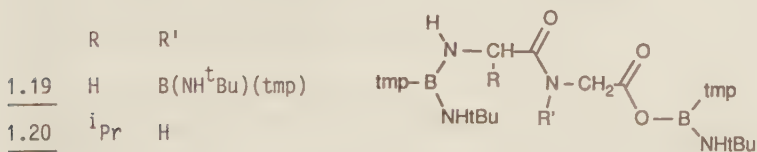


Die IR-Spektren weisen zwei intensive Banden im Gebiet der Carbonyl-Schwingungen als Charakteristikum der Substanzklassen 1.17 und 1.18 auf. Die CO_2 -Schwingung liegt bei etwa 1760 cm^{-1} , die Amid- oder Carbi-minoxy-Bande bei ca. 1660 cm^{-1} .

1.5.4 Reaktionen mit Dipeptiden

Durch die Umsetzung des Aminoiminoborans 1a mit den ungeschützten Dipeptiden sollte untersucht werden, ob den terminalen Funktionen $-\text{NH}_2$ und $-\text{CO}_2\text{H}$ eine größere Reaktivität als der Peptidbindung zukommt.

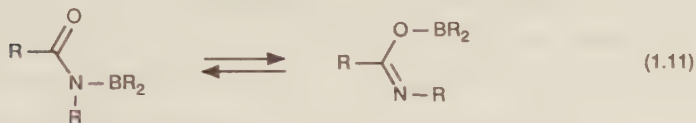
Die 1:1-Umsetzung von 1a mit Glycylglycin liefert nach 4 h Reaktionszeit das dreifach borierte Dipeptid 1.19. Wesentlich schneller läuft die Reaktion mit Valylglycin ab, die bei RT nach 45 min beendet ist (durch die zusätzliche ^iPr -Gruppe ist die Löslichkeit in Hexan besser). Überraschenderweise bleibt die Peptidbindung unverändert und es wird nur das diborierte Produkt 1.20 erhalten. Auch die Umsetzung von 1.20 mit einem weiteren Äquivalent 1a bewirkt keine Insertion des Aminoiminoborans in die NH-Bindung der Amid-Einheit.



Das NH-Proton der Peptid-Bindung 1.20 absorbiert im Protonenresonanz-Spektrum bei 7.57 ppm. Bei 1.19 fehlt eine derart tieffeld-liegende NH-Absorption, da auch die Peptidbindung boriert ist. Die Resonanzen der $^t\text{BuNH}$ -Protonen umfassen den typischen Bereich von 3.5 - 2.5 ppm. Die übrigen NMR-Daten (^{11}B , ^1H , ^{13}C ; Tabelle 1.8) bieten keine weiteren Besonderheiten und stehen mit dem Strukturvorschlag im Einklang.

1.5.5 Versuche zur N-/O-Borotropie

Amidodiorganylborene sind analog zu Silylamiden zu borotropen 1,3-Umlagerungen nach (1.10) befähigt⁴⁷⁾. Bei Amidodiaminoboranen wurde eine derartige Borotropie bisher noch nicht beobachtet⁴⁸⁾.



Die Reaktion des N-^tButylacetamides mit 1a (Abschnitt 1.5.1) wurde unter dem Gesichtspunkt der kinetischen und thermodynamischen Reaktionskontrolle untersucht. Doch weder bei einer Reaktionstemperatur von -10°C in Hexan noch bei einer von 160°C in Diglyme ändert sich die Verteilung von O- zu N-borierten Produkt (1.15c zu 1.14c)⁴⁹⁾. Ebenfalls verschob sich das Verhältnis 1.14c/1.15c bei der Aufnahme von Hochtemperatur-¹H-NMR-Spektren (bis 94°C in d₈-Toluol), Thermolyse in einem Lösungsmittel (4 h bei 105°C in Toluol) oder in Substanz (4 h bei 200°C). Beim letzteren Versuch fand man teilweise Zersetzung zu N-^tButylacetamid und oligomeren Material.

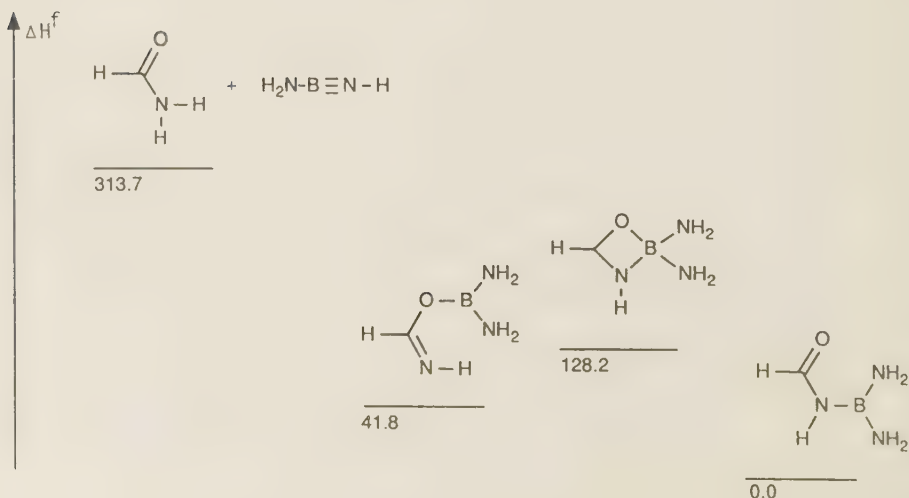
Durch die N- und O-Liganden in den Diamino(amido)boranen bzw. Diamino-(carbiminoxy)boranen ist das Bor-Atom elektronisch sehr gut abgesättigt, so daß es keine Wechselwirkungen zu dem Carbonyl-Sauerstoff bzw. Imino-Stickstoff eingeht. Die Bildung des vierfach koordinierten Übergangszustandes, der für die Borotropie Voraussetzung ist, tritt nicht ein.

1.5.6 MNDO-Berechnungen zur N-/O-Borotropie

Durch die semiempirische MNDO-Rechenmethode von M.Dewar und W.Thiel⁵⁰⁾ sollten Anhaltspunkte über die energetischen Verhältnisse der Reaktion von Carbonsäureamiden mit Aminoiminoboranen und von O- und N-borierten Produkten im Vergleich zueinander erhalten werden. Als Modellsysteme dienten Formamid $\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ und $\text{H}-\text{N}=\text{B}-\text{NH}_2$.

Überraschenderweise wird für das N-borierete Amid eine um 41.8 kJ/mol kleinere Bildungsenthalpie ΔH^f als für das O-Isomere erhalten (Abb. 1.8), obwohl die B-O-Bindung¹⁸⁾ um etwa 125 kJ/mol thermodynamisch stabiler als die B-N-Bindung¹⁹⁾ ist. Die in der Summe der Bildungswärmen⁵¹⁾ energetisch günstigeren C=O/C-N- als C=N/C-O-Bindungen scheinen diesen Betrag mehr als zu kompensieren.

Abb. 1.8: Bildungsenthalpien ΔH^f (kJ/mol) der Edukte und Produkte der Reaktion $\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ und $\text{H}-\text{N}=\text{B}-\text{NH}_2$



Für die borotrope 1,3-Umlagerung wird ein viergliedriger Übergangszustand postuliert. Dieser ist um etwa 85 kJ/mol instabiler als das O-borierete Derivat und um 128.2 kJ/mol energiereicher als das Trisaminoboran. Diese Energiebarriere ist anscheinend zu hoch, so daß im Experiment als vorrangige Reaktion nicht die Umlagerung, sondern eine Zersetzung der B-N/B-O-Isomeren erfolgt (s. vorhergehenden Abschnitt).

1.5.7 Zusammenfassung

Grundsätzlich ist das NH-acide Proton der Peptidbindung reaktiv gegenüber dem Aminoiminoboran 1a. Wenn das N-C α -Atom neben dem Carbonyl-Kohlenstoff mit zwei Wasserstoff-Atomen substituiert ist (entspricht der Aminosäure Glycin), findet nur Addition am Amid-Stickstoff statt. Wird der sterische Anspruch durch eine Alkyl-Gruppe am C α -Atom (also bei allen anderen α -Aminosäuren) erhöht, tritt teilweise die Borierung am Sauerstoff des Carbiminoxy-Tautomeren ein.

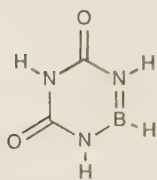
Wie jedoch das Ergebnis der Umsetzung von 1a mit Valylglycin zeigt, sollte in Polypeptiden die Reaktion mit den terminalen NH₂- und CO₂H-Gruppen, sowie mit den freien Amino-, Säure-, Hydroxy- und Sulfhydryl-Resten trifunktioneller Aminosäuren¹⁵⁾ schneller sein.

2. Reaktionen von Aminoiminoboranen 1 mit Pyrimidin-Basen

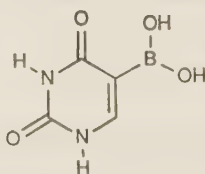
2.1 Einleitung

Neben den borierten Aminosäuren finden auch die azaborologen bzw. borylsubstituierten Pyrimidine und Purine Interesse im Rahmen einer Tumorthherapie. Von vielen Verbindungen wurde daher deren Wirkung im lebenden Organismus untersucht.

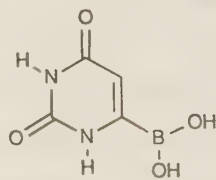
So zeigt beispielsweise das azaborologe Uracil, 4,6-Dioxo-1,3,5,2-triazaborinan, 2.1, wie purinanalogue Systeme antimetabolische Eigenschaften¹⁾. Die in 5- bzw. 6-Stellung dihydroxyborylsubstituierten Uracile 2.2 und 2.3 zeigen keine biologische Aktivität, doch das entsprechende Nucleosid von 2.2 hemmt die Replikation von Herpes simplex-Viren in Zellkultur²⁾.



2.1

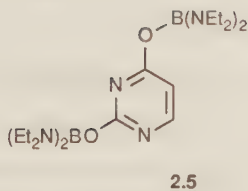
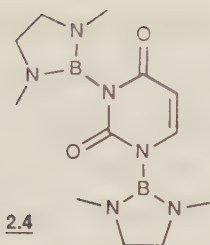


2.2



2.3

K. Neukirchinger untersucht die Einwirkung trimethylsilyl-substituierter Purin- und Pyrimidin-Basen auf diverse Borhalogenide. Dabei entstehen sowohl N- als auch O-borierte Produkte³⁾. Sterische Gründe scheinen dafür verantwortlich zu sein, daß 1,3-Dimethyl-2-chloro-1,3,2-diazaborolidin das 1,3-disubstituierte Uracilderivat 2.4 bildet, wogegen die anspruchsvollere $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{B}$ -Gruppe hauptsächlich am O-Atom gebunden wird (2,4-subst. Produkt 2.5). Oft entstehen jedoch nicht oder sehr schwer trennbare Gemische N- und O-borierter Pyrimidine.

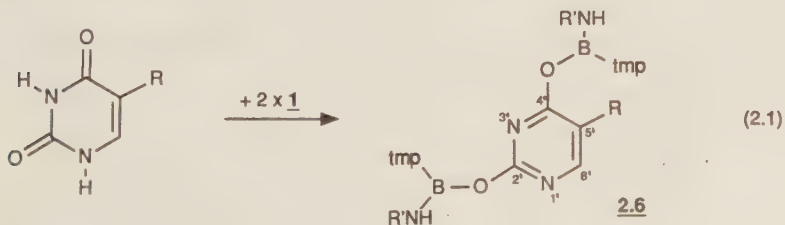


Elektronische Faktoren sind bei den Reaktionen mit Dialkyl- und Diarylborhalogeniden ausschlaggebend, die einheitlich zu N-substituierten Uracilen führen³⁾.

2.2 Reaktionen von 1 mit 2,4-Dioxypyrimidinen

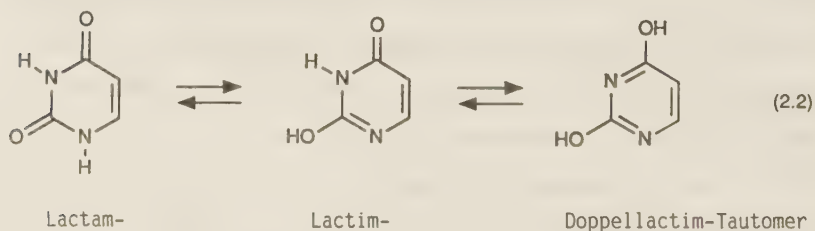
Die 2,4-Dioxypyrimidine Uracil und Thymin sind essentielle Bestandteile der Ribo- (RNA) und Desoxyribo-nucleinsäure (DNA), den Trägern der genetischen Information. Beide Heterocyclen enthalten mit je zwei Säureamid-Einheiten zwei reaktive Zentren mit je einem aciden Proton.

Trotz 1:1-Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$ 1a mit Uracil bzw. Thymin ließ sich in den heterogenen Reaktionen die Addition von zwei Molekülen 1a an die protonenaktiven Stellen der Basen zu den diborierten Produkten 2.6 nicht vermeiden.

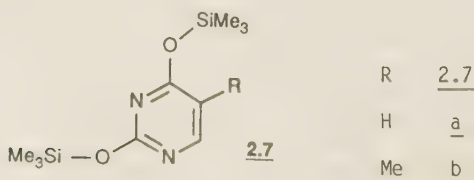


Add. von	R	R'	
Uracil	H	$t\text{Bu}$	<u>2.6a</u>
Thymin	Me	$t\text{Bu}$	<u>2.6b</u>
Uracil	H	$\text{C}_6\text{H}_3 \text{ Pr}_2$	<u>2.6c</u>

Die diborierten Pyrimidin-Basen 2.6 werden in hoher Ausbeute als zähflüssige Öle erhalten. Überraschenderweise beobachtet man bei beiden Aminoiminoboranen (1a, 1b) nur die Insertion in die OH-Bindungen des Doppellactim-Tautomeren, d. h. es entstehen die doppelt O-borierten Produkte 2.6. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu dem in Abschnitt 1.5.2 beschriebenen Ergebnisse, in dem die N-Borierung des 2,5-Dioxopiperazins festgestellt wurde. Sterische Gründe - die O-Boryl-Gruppen haben einen größeren Abstand zum Sechsring - können somit nicht verantwortlich für die Sauerstoff-Borierung der Pyrimidine sein. Als Triebkraft kann vielmehr die Ausbildung des aromatischen 6 π -Elektronen-Systems in 2.6 angesehen werden (bestätigt durch MNDO-Rechnungen; vgl. Abschnitt 2.5).



Die Silylierung der Pyrimidine Uracil und Thymin führt ebenfalls zu Sauerstoff-substituierten Verbindungen, nämlich 2.7⁴⁻⁶). Diese Verbindungen dienen daher als Vergleichssubstanzen bei der Interpretation der spektroskopischen Daten.



2.2.1 Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten

Die ^{11}B -chemischen Verschiebungen der doppelt borierten 2,4-Dioxypyrimidine 2.6 liegen zwischen 27.0 und 25.8 ppm (Tabelle 2.1). Dies läßt keine eindeutige Aussage zu, ob N- oder O-Borierung stattgefunden hat, da sowohl die BN_3 - als auch die BN_2O -Struktureinheiten in diesem Bereich absorbieren¹¹⁾.

Die ^1H -Kernresonanzen (Tabelle 2.1) ergeben einen ersten Hinweis auf die Insertion von 1 in die Hydroxy-Funktionen der Doppellactim-Tautomeren. Durch die Bildung des aromatischen Systems in 2.6a werden die Ringprotonen H5' und H6' im Vergleich zum unsubstituierten Uracil⁷⁾ entschirmt (0.7 ppm bei H5' und 0.6 ppm bei H6') und damit nahezu identisch mit denen des disilylierten, ebenfalls aromatischen Uracils 2.7a⁸⁾.

Abb. 2.1: ^1H -NMR-Spektrum des diborierten Uracils 2.6c

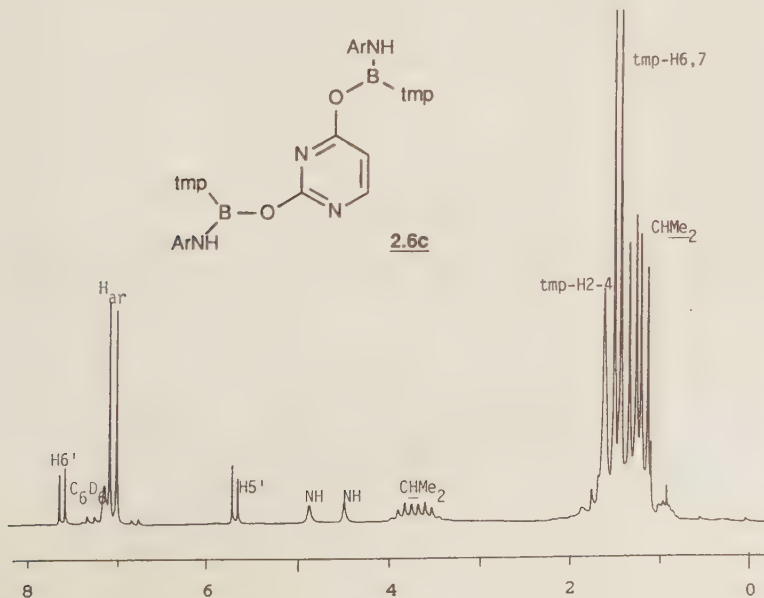


Tabelle 2.2: ^{13}C -NMR-Daten der boriierten Pyrimidin-Basen 2.6 - 2.10 und vergleichbarer Systeme (in ppm; LM wie in Tabelle 2.1)

	C1,5	C2,4	C6,7	C3	<u>CMe₃</u>	<u>CMe₃</u>	C2'	C4'	C5'	C6'	R
Uracil ¹⁰⁾	-	-	-	-	-	-	152.7	165.2	100.9	143.0	-
<u>2.7a</u> ³⁾	-	-	-	-	-	-	163.4	170.0	104.3	159.8	-
<u>2.6a</u>	51.8	38.7	32.2	17.4	47.4	32.4	164.4	170.5	104.2	159.3	-
	51.7	38.6	32.2	17.3	47.4	32.4					
<u>2.6b</u>	51.8	38.9	32.6	17.5	49.1	32.6	162.8	169.2	111.7	158.3	12.6
	51.7	38.4	32.0	17.2	49.0	32.5					
<u>2.6c</u>	52.7	37.9	32.3	16.2	-	-	163.4	169.9	103.7	158.2	a)
	52.6	37.8	32.3	16.1							
Cytosin ⁹⁾	-	-	-	-	-	-	156.0	165.7	91.6	141.9	-
<u>2.8</u>	51.7	40.1	32.5	19.0	49.0	32.4	164.5	165.4	103.6	158.0	-
	51.6	39.2	32.2	17.7	48.3	30.3					
1-Me-Uracil	-	-	-	-	-	-	151.3	163.9	100.5	146.4	35.2 ^{b)}
<u>2.9a</u>	51.5	38.1	32.2	16.6	48.9	31.7	157.1	170.8	97.3	147.6	37.8
<u>2.9b</u>	51.1	37.7	31.5	16.2	48.6	32.1	156.6	170.0	104.9	145.2	c)
<u>2.11</u>	53.1	37.8	31.9	16.0	50.7	32.6	153.1	159.1	104.5	152.2	d)

a) 144.9, 144.5 C-i; 137.4, 136.4 C-o; 125.5, 125.3 C-p; 123.1 C-m. b) LM = d₆-DMSO.

c) 37.1 NMe, 12.4 Me. d) 164.1 CO₂; 60.8, 14.4 OEt; 27.5 NMe.

Bei der Verbindung 2.6c, welche durch die Reaktion mit dem sperrigeren tmp-B=N-Ar 1b entsteht, ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt, da die Verschiebung von H5' und H6' zu tieferem Feld nur je 0.2 ppm betragen. Möglicherweise wird dieses anomale Verhalten durch die Anisotropie der Aryl-Gruppen bedingt.

Weiteres Indiz für die Bildung des aromatischen Sechsrings in 2.6 ist die Abnahme der vicinalen Kopplung $^3J(\text{H5'}/\text{H6'})$ um fast 2.0 Hz (3J : 5.5 Hz in 2.6, 7.4 Hz im Uracil⁷⁾), da die π -Bindungsordnung der C5'-C6'-Bindung kleiner wird¹²⁾.

Wie im ^1H -absorbieren auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von 2.6 alle Ring-Kohlenstoffe im Vergleich zu den freien Pyrimidin-Basen¹⁰⁾ bei höheren Frequenzen. Im 2,4-diborierten Uracil 2.6a bzw. Thymin 2.6b ist C6' am stärksten betroffen mit $\Delta\delta = 16.3$ ppm bzw. 15.3 ppm. Die ^{13}C -Signale von C2', C4', C5' und C6' unterscheiden sich im disilylierten (2.7a) und diborierten Uracil (2.6a) nur um maximal 1 ppm.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der (tmp)($^t\text{BuNH}$)B- bzw. (tmp)(ArNH)B-Einheiten von 2.6 stehen im Einklang mit den vorgeschlagenen Konstitutionen.

Den endgültigen Strukturbeweis liefern die ^{15}N - und ^{17}O -NMR-Spektren (Tabelle 2.3). Der Übergang eines dreifach koordinierten Stickstoffs in ein zweifach koordiniertes, aromatisches N-Atom sollte in der ^{15}N -Kernresonanz eine Entschirmung von etwa 100 ppm bewirken¹⁶⁾. Für N1' in 2.6b wurde $\delta^{15}\text{N} = -128.8$ ppm ermittelt, der entsprechende Stickstoff im Uracil selbst absorbiert bei -222.4 ppm¹⁴⁾. Die Kopplungskonstante $^2J(\text{N1'}/\text{H6'})$ im aromatischen 2.6b mit 11.2 Hz ist aufgrund der erhöhten Bindungsordnung der N1'-C6'-Bindung um fast 7 Hz größer.

Da von Pyrimidinen bisher nur wenige ^{15}N -NMR-Untersuchungen vorliegen¹³⁾, wurden 2,4-Dimethoxy- und 2,4-Bis(trimethylsilyl)thymin 2.7b dargestellt und spektroskopiert (Tabelle 2.3). Ein Vergleich der Daten zeigt, daß ^{15}N -Kerne wesentlich sensitiver auf Substituenteneinflüsse reagieren als die Ringkohlenstoffe im ^{13}C -NMR. Die Amino- und Dimethoxy-Gruppen als starke +M-Donoren bewirken eine bessere Abschirmung von N1' und N3' um je ca. 80 ppm. Interessanterweise erfahren die N-Atome in 2.6b und 2.7b (Abb. 2.2) gegenüber 2,4-Dimethoxy-Thymin wieder eine Verschiebung zu tieferem Feld (ca. 20 ppm), da in 2.6b das Bor- und in 2.7b das Silizium-Atom mit dem Pyrimidin-Ring um die freien Elektronenpaare der Sauerstoffe konkurrieren. Da die ^{15}N -NMR-Werte für 2.6b und 2.7b nur wenig verschieden sind, müssen die pp- π -BO- und dp- π -SiO-Wechselwirkungen vergleichbar sein.

Die ^{15}N -chemischen Verschiebungen der $^t\text{BuNH}$ -Stickstoffe in 2.6b liegen mit -265.1 und -266.1 ppm im typischen Bereich (s. 1.4a, Seite 15).

Tabelle 2.3: ^{15}N - und ^{17}O -NMR-Daten einiger Pyrimidin-Derivate (in ppm)

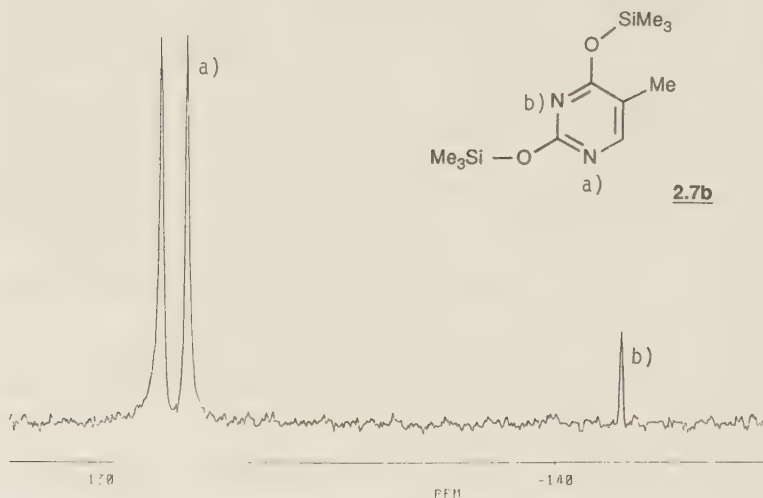
X	R	$\delta^{15}\text{N}^{\text{a})}$		2J	$\delta^{17}\text{O}^{\text{b})}$		LM
		N1'	N3'		O2'	O4'	
H ¹³⁾	H	-84.8	-84.8	13.4			DMSO
NH ₂ ¹³⁾	H	-164.5	-173.4				DMSO
OMe	Me	-152.7	-163.4	11.3			CDCl ₃
OSiMe ₃	Me	-131.7	-141.4	11.6	121	121 ^{c)}	C ₆ D ₅ CD ₃
OB(NH ^{<i>t</i>} Bu)(tmp)	Me	-128.8	^{d)}	11.2	120	146 ^{e)}	C ₆ D ₅ CD ₃
Uracil ^{14, 15)}		-222.4	-250.0	3.5	232	296	D ₂ O
<u>2.9a</u>					225	77	C ₆ D ₅ CD ₃

a) ^1H -gekoppelte DEPT-Experimente; Konzentration ca. 40 Vol.-%.

b) Konzentration ca. 60 Vol.-%; 350 K; 540000 Pulse. c) $h1/2 = 500$ Hz.

d) $^t\text{BuNH}$: -265.1, -266.1; $^1J = 71.5$ Hz. e) $h1/2 =$ je 550 Hz.

Abb. 2.2: ^1H -gekoppeltes ^{15}N -NMR-Spektrum (DEPT-Sequenz, gepulst für $^2J(^{15}\text{N}/^1\text{H}) = 10 \text{ Hz}$) des disilylierten Thymins 2.7b

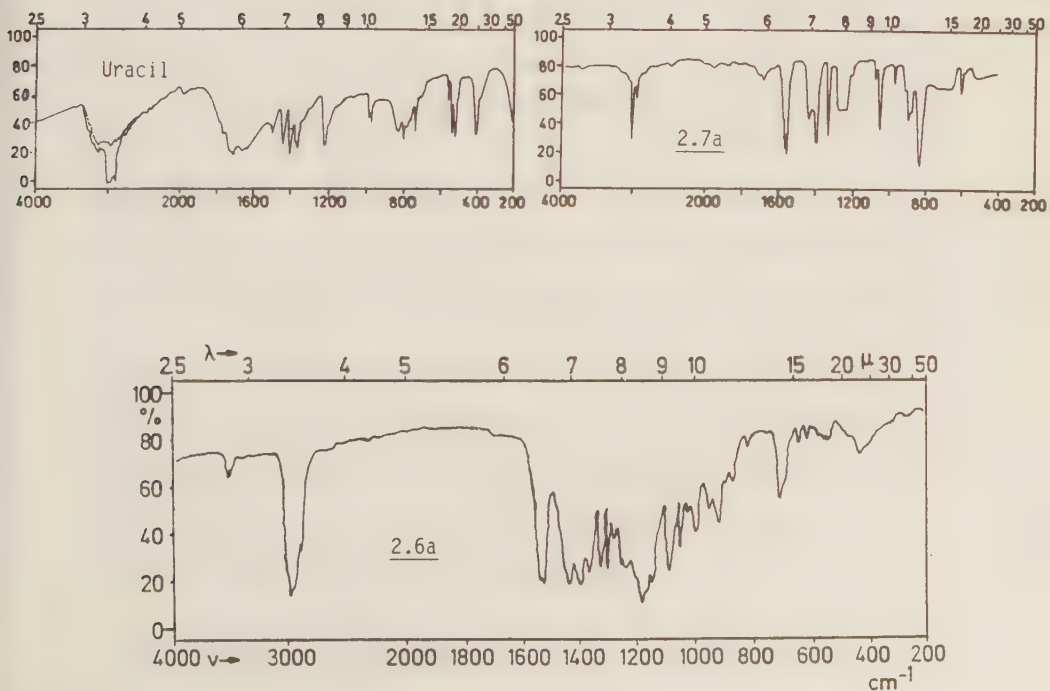


Eine ebenfalls signifikante Änderung erfahren die ^{17}O -Kernresonanzen (Tabelle 2.3) durch die Borierung der Basen. Die zweifach koordinierten O-Atome in 2.6b und 2.7b sind mit etwa 130 ppm wesentlich besser abgeschirmt als die C=O-Sauerstoffe der unsubstituierten Pyrimidine¹⁵⁾. Aufgrund des Quadrupolmomentes des ^{17}O -Kerns ($I = 7/2$) und der damit verbundenen Verbreiterung der Signale sind die ^{17}O -Resonanzen in 2.6b und 2.7b nicht aufgetrennt.

2.2.2 IR-Spektren

In der Literatur sind die IR-Spektren der disilylierten Basen 2.7 eingehend beschrieben¹⁷⁾. Sie erlauben eine eindeutige Unterscheidung zwischen O- und N-Substitution. Analoge Interpretationen sind auch bei den boriierten Systemen 2.6 möglich. Anstelle der Carbonylschwingung der freien Base ($\nu_{C=O} = 1720 - 1640 \text{ cm}^{-1}$)¹⁸⁾ treten die typischen Schwingungen eines aromatischen Pyrimidin-Ringes ($1375 - 1590 \text{ cm}^{-1}$)¹⁷⁾ auf. Zwischen 1620 und 1800 cm^{-1} sind jedoch keine Banden zu beobachten (Abb. 2.3).

Abb. 2.3: IR-Spektren des Uracils¹⁸⁾, des disilylierten (2.7a)¹⁷⁾ und diborierten Uracils 2.6a



2.2.3 UV-Spektren

Die Ultraviolett-Spektren des Silyl-Derivats von Thymin 2.7b¹⁷⁾ und des 2,4-Diethyl-thymins¹⁹⁾ stimmen fast im gesamten Kurvenverlauf mit dem des diborierten Thymins 2.6b überein (Tabelle 2.4). Bei einer N-Substitution wäre analog zum 1,3-Dimethyl-thymin¹⁹⁾ eine bathochrome Verschiebung des Maximums um ca. 10 nm zu erwarten gewesen.

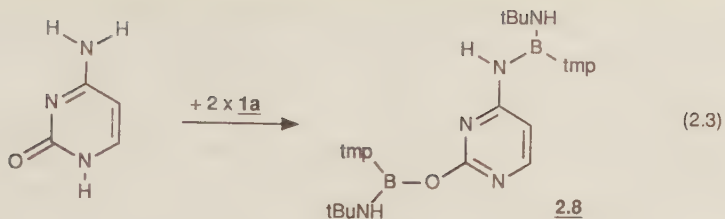
Tabelle 2.4: UV-spektroskopische Daten aromatischer Pyrimidine

	LM	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\log(\epsilon_{\max})$	$\lambda_{\min}(\text{nm})$
2,4-Diethyl-thymin ¹⁹⁾	H ₂ O	265	3,85	238
2,4-(Me ₃ Si) ₂ -thymin ¹⁷⁾ <u>2.7b</u>	ⁿ Bu ₂ O	265,5		236
<u>2.6b</u>	CH ₂ Cl ₂	260	2,98	232

2.3 Reaktion von tmpB=NCMe₃, 1a, mit Cytosin

Cytosin ist ein Baustein sowohl der RNA als auch der DNA und bildet mit dem Purin Guanin durch drei Wasserstoff-Brücken ein Basenpaar. In DMSO liegt Cytosin als 4-Amino-pyrimidin-2-on, einer seiner tautomeren Formen, vor und wird am leichtesten am N3-Atom protoniert²⁰⁾.

Die 1:1-Umsetzung bewirkt eine Borierung am O2-Sauerstoff und der C4-gebundenen Amino-Gruppe. Nicht der basischere N3-Stickstoff, sondern, wie schon häufig diskutiert²¹⁾, der nucleophile Iminostickstoff in 1a bestimmt den Ort der Reaktion. Analog zu den 2,4-Dioxypyrimidinen (s. Abschnitt 2.2) entsteht das aromatische 6 π -Elektronen-System 2.8.

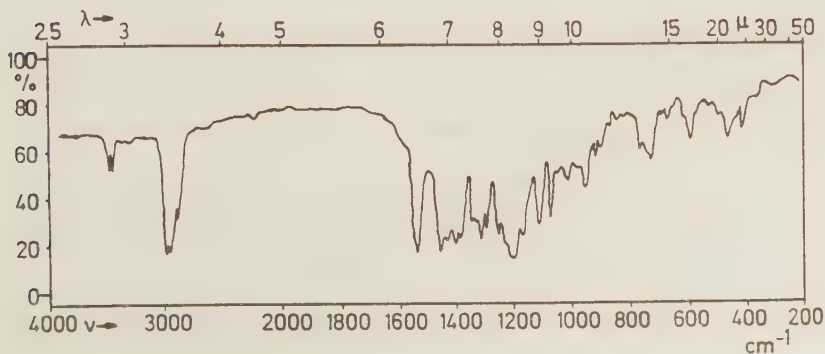


Die ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Verbindung 2.8 sind in den Tabellen 2.1 und 2.2 zusammengestellt. Wieder werden im ^1H -NMR-Spektrum H5' und H6' gegenüber dem Cytosin selbst⁹⁾ zu tieferem Feld verschoben (H5' um 2.0 ppm, H6' um 0.8 ppm) und die ^3J -Kopplung um 1.1 Hz kleiner. Das C4'-NH-Proton ist mit 5.9 ppm auffallend entschirmt.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von 2.8 zeigen C2', C5' und C6' eine Zunahme des δ -Wertes um 8 bis 16 ppm, einem weiteren Hinweis der Aromatisierung. C4' bleibt unverändert.

Für das Infrarot-Spektrum von 2.8 (Abb. 2.4) gilt das bereits in Abschnitt 2.2.2 gesagte. Die NH-Banden bei 3440 und 3417 cm^{-1} werden den beiden $^t\text{BuNH}$ -Gruppen zugeordnet, die breitere bei 3260 cm^{-1} der NH-Valenzschwingung der C4'N-H-Bindung.

Abb. 2.4: IR-Spektrum des diborierten Cytosins 2.8



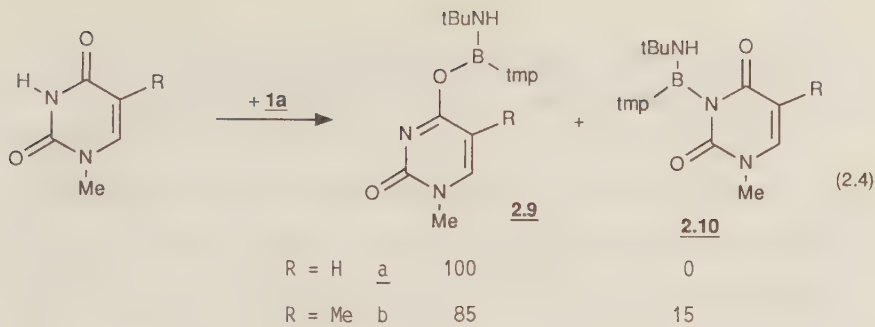
2.4 Reaktionen von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1a, mit teilweise geschützten Pyrimidin-Basen

Ziel war es, jeweils eine der beiden Amid-Bindungen im 1,4-Dioxypyrimidin zu blockieren, um die Addition nur eines Äquivalents des Aminoiminoborans 1a zu erlauben. Dazu wurden nicht O-geschützte Uracil-Derivate dargestellt, sondern entweder der N1- oder N3-Stickstoff der Amidbindungen methyliert. Damit war gewährleistet, daß nach der Reaktion mit 1a kein aromatisches System, wie bei den bisherigen Umsetzungen mit ungeschützten Basen, entstehen konnte. Es galt die Frage zu klären, ob die Konjugation mit nur einer weiteren Doppelbindung als Triebkraft für eine ausschließliche O-Borylierung ausreichen würde.

2.4.1 Reaktionen mit 1-Methyl-2,4-dioxypyrimidinen

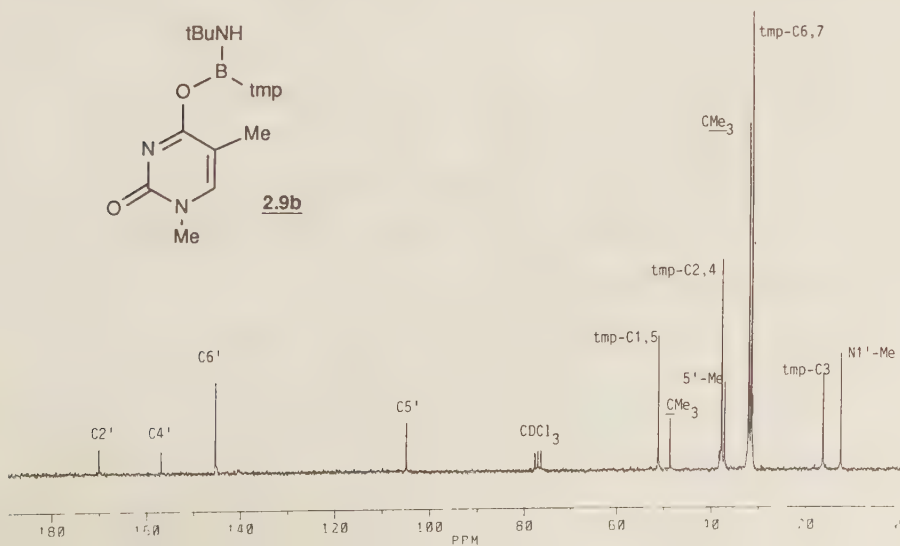
Die Umsetzung von 1a mit 1-Methyl-uracil führt ebenfalls zur Borylierung des Sauerstoffs und nicht des Ringstickstoffs zu dem Addukt 2.9a. Mit 1-Methyl-thymin wird nicht nur das O-borierte 2.9b gebildet, sondern auch zu 15% das N-Isomere 2.10b. Durch die schlechte Löslichkeit in Hexan konnte letzteres abgetrennt werden. Die Verbindungen 2.9 kristallisieren in farblosen Nadeln. Die diborierten Produkte 2.6 und 2.8 fielen hingegen ausschließlich als ölige Substanzen an.

Die Methyl-Gruppe am C5 des 1-Methyl-thymins bewirkt durch sterische Hinderung eine langsamere Reaktion des $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$ 1a mit dem C4-Sauerstoff, so daß zu 15% Insertion in die N3-H-Bindung eintritt. Diese kinetische Argumentation wird durch Ergebnisse zur Borylierung mit Purin-Basen (Kapitel 3) gestützt.



Im Gegensatz zur ^{11}B - bestätigt die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie (Tabelle 2.1 und 2.2) den Strukturvorschlag. Da in 2.9 in Konjugation zur bestehenden Doppelbindung eine weitere zwischen N3' und C4' auftritt, sollte sich im ^1H -NMR-Spektrum der δ -Wert von H5' stärker verändern (im Vergleich zum 1-Methyl-uracil) als von H6'. In der Tat verschiebt sich nur die Absorption von H5' um 0.3 ppm zu tieferem Feld. Typisch ist auch die Abnahme von $^3\text{J}(\text{H}5'/\text{H}6')$ um 0.7 Hz¹²⁾. Die ^{13}C -Kerne der Heterocyclen 2.9 werden fast alle etwas entschirmt (C4' mit 7.0 ppm am stärksten).

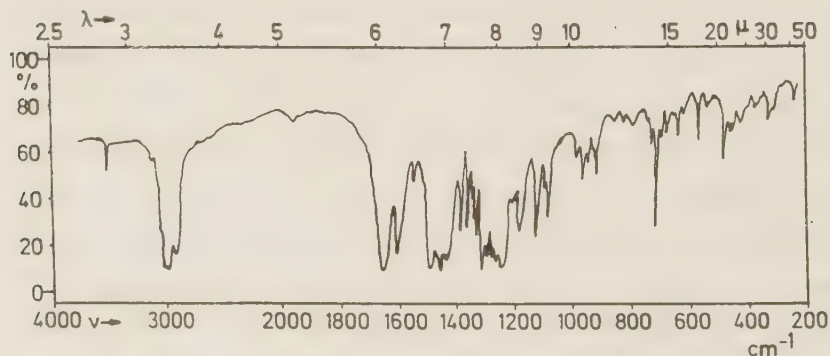
Abb. 2.5: ^{13}C -NMR-Spektrum des O-borierten 1-Methyl-thymins 2.9b



Im ^{17}O -NMR-Spektrum von 2.9a (Tabelle 2.3) sind die erwarteten zwei Signale bei 225 ppm (C=O) und 77 ppm (C-O-B) zu beobachten.

Das IR-Spektrum von 2.9a (Abb. 2.6) weist eine intensive C=O-Bande bei 1670 cm^{-1} auf. Ein Vergleich mit den Infrarot-Absorptionen des 1-Methyl-4-ethoxy-pyrimidin-2-ons¹⁷⁾, welches die gleiche Struktur des Pyrimidinringes aufweist, zeigt gute Übereinstimmung. Als typisch für diese Systeme gilt die intensive Bande bei ca. 1540 cm^{-1} ¹⁷⁾, die auch im Sauerstoff-borierten Derivat 2.9a auftritt.

Abb. 2.6: IR-Spektrum des O-borierten 1-Methyl-uracils 2.9a



2.4.2 Kristallstrukturanalyse des O-borierten 1-Methyl-thymins 2.9b

Durch die röntgenographische Strukturbestimmung von 2.9b sollte die Änderung der Geometrie des Pyrimidin-Ringes durch die Sauerstoff-Borierung ermittelt werden.

2.9b kristallisiert aus Hexan in farblosen, orthorhombischen Nadeln, Raumgruppe Pbca, mit 8 Molekülen in der Elementarzelle. In Abb. 2.7 ist das Molekül dargestellt; die Tabelle 2.5 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Wie die Abb. 2.7 zeigt, ist die BN_2 -Ebene der $(\text{tmp})(^t\text{BuNH})\text{B}$ -Einheit um 71° gegen die Pyrimidin-Ebene geneigt, um sterischen Wechselwirkungen auszuweichen. Der mit 143.7 pm relativ lange B-O-Abstand (Abschnitt 1.2.3, Seite 18) spricht ebenfalls für geringe π -Rückbindungsanteile. Die O1-C4-Bindung mit 138.5 pm hat durch die O-Borierung ihren Doppelbindungscharakter im Vergleich zum unsubstituierten 1-Methyl-thymin (123.7 pm)²⁵⁾ verloren. Demgegenüber hat sich der N3-C4-Abstand um 13 pm auf 124.8 pm verkürzt. Weitere signifikante Änderungen erfahren die N1-C2- (142.4 pm; 137.9 pm im 1-Methyl-thymin²⁵⁾) und C2-N3-Bindung (130.6 pm; 137.9 pm). Die beiden BN-Abstände mit 139.1 pm (N21-B) und 145.5 pm (N11-B) entsprechen den Erwartungen.

Abb. 2.7: Molekül-Plot des O-borierten 1-Methyl-thymins 2.9b

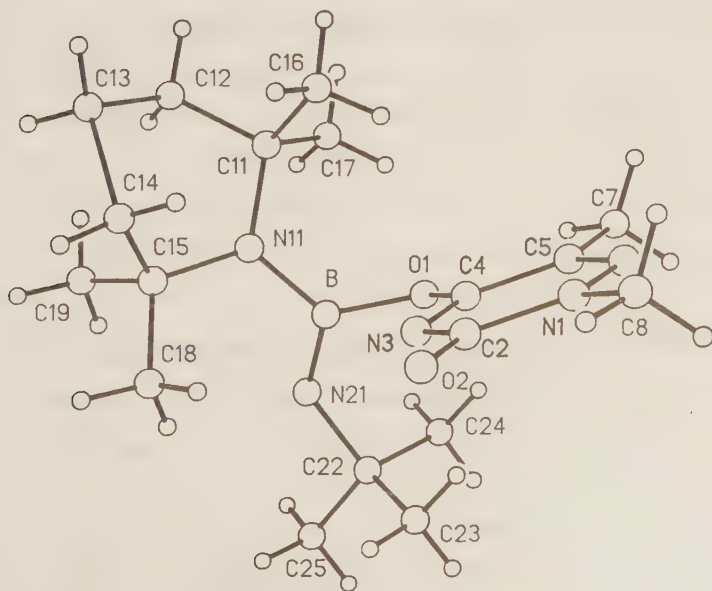


Tabelle 2.5: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) des O-borierten 1-Methyl-thymins 2.9b (Standardabweichungen in Klammern); die Bezeichnung der Atome entspricht dem Molekül-Plot, Abb. 2.7.

Bindungslängen

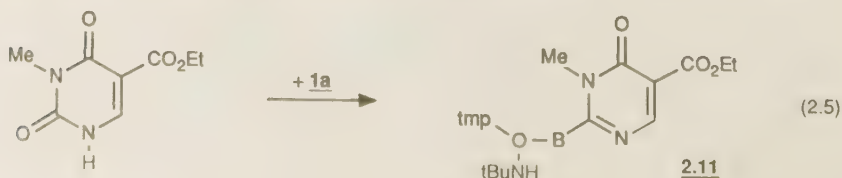
N1-C2	142.4(11)	N1-C6	135.3(11)	N1-C8	150.7(11)
C2-N3	130.6(13)	C2-O2	127.8(12)	B-O1	143.7(12)
N3-C4	124.8(12)	C4-O1	138.5(11)	B-N11	145.5(13)
C4-C5	145.5(13)	C5-C7	152.3(14)	B-N21	139.1(13)
C5-C6	138.4(13)				

Bindungswinkel

N1-C2-N3	121.9(8)	C6-N1-C2	120.9(8)	O1-B-N21	117.5(8)
C2-N3-C4	115.9(8)	N1-C2-O2	113.8(8)	N11-B-N21	118.0(9)
N3-C4-C5	129.6(9)	N3-C4-O1	120.0(8)	B-N11-C11	118.7(8)
C4-C5-C6	112.9(8)	C4-O1-B	123.6(7)	B-N11-C15	121.8(8)
C5-C6-N1	118.7(8)	O1-B-N11	121.2(8)		

2.4.3 Reaktion mit 3-Methyl-5-carbethoxy-uracil

Bei dieser Umsetzung konnte keine Insertion des Aminoiminoborans 1a in die NH-acide Funktion beobachtet werden, sondern lediglich die Reaktion mit der OH-Gruppe der tautomeren Lactim-Form, d. h. es resultiert 2.11.



Die Hauptargumente für den Strukturvorschlag 2.11 sind die Entschirmung des H6'-Protons zu 8.37 ppm und die minimalen, aber signifikanten Tieffeld-Verschiebungen aller Ring-Kohlenstoffe (außer C4) im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 2.1 und 2.2).

Aus dem IR-Spektrum von 2.11 kann nicht eindeutig auf O- bzw. N-Borierung geschlossen werden, da für den Pyrimidin-Strukturtyp in 2.11 in der Literatur¹⁷⁾ keine typischen Banden angegeben werden. Doch läßt die große Ähnlichkeit mit den Infrarot-Spektren von 2.9 ebenfalls auf eine O-Substitution schließen.

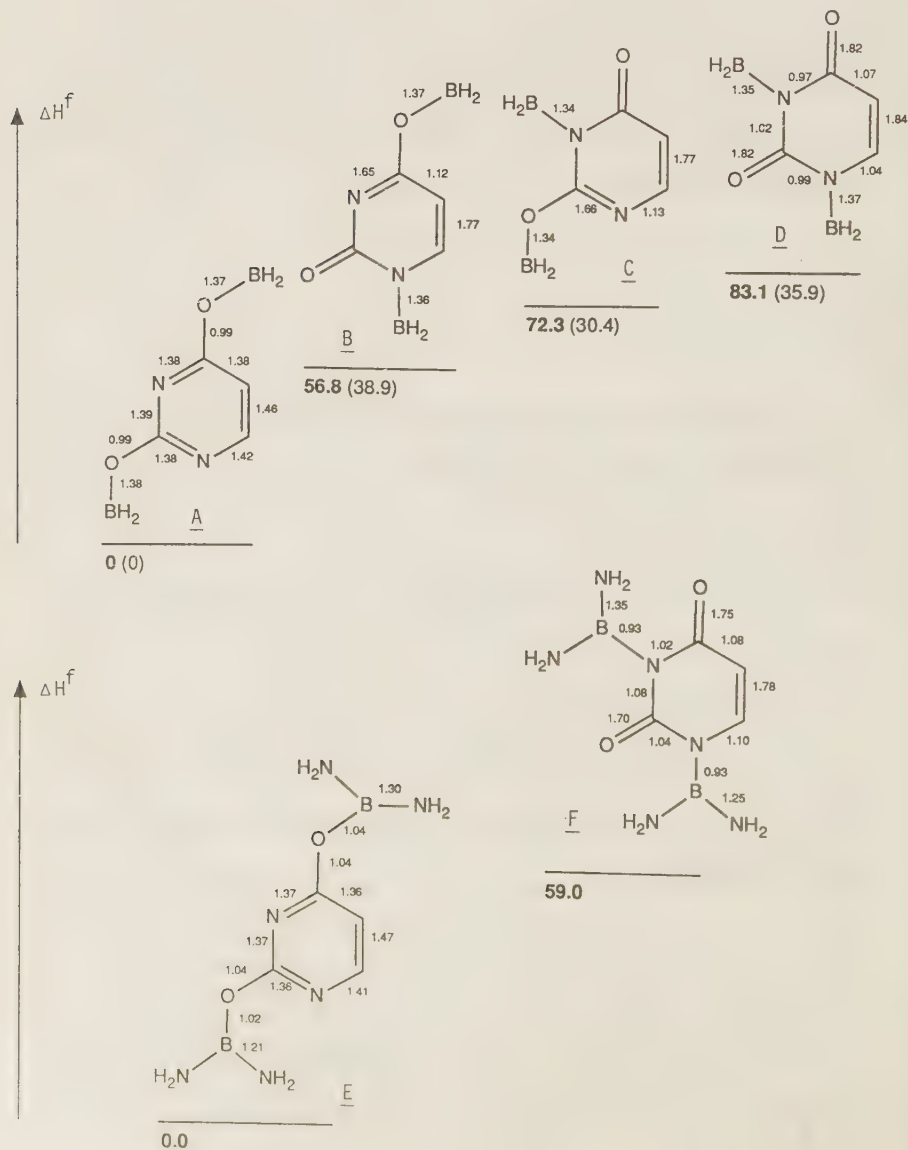
2.5 MNDO- und CNDO-Berechnungen

Zu den vier möglichen diborierten Uracil-Tautomeren wurden MNDO- und CNDO-Berechnungen durchgeführt. Als Modelle dienten die Moleküle A - D (Ersatz von $-\text{B}(\text{tBuNH})(\text{tmp})$ gegen $-\text{BH}_2$) bzw. E und F (Ersatz gegen $-\text{B}(\text{NH}_2)_2$, Abb. 2.8 und 2.9).

MNDO-Berechnungen am Uracil hatten ergeben²²⁾, daß das Dihydroxy-Tautomere um 35.9 kJ/mol stabiler ist als die Diketo-Form. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zum Experiment, da sowohl in polaren Lösungsmitteln als auch in der Gasphase Uracil als Diketo-Isomer vorliegt²³⁾. Diese Diskrepanz geht darauf zurück, daß die MNDO-Methode, wie im Pyridin-2-on²⁴⁾, das Hydroxy- gegenüber dem Keto-Tautomeren um etwa 36 kJ/mol überstabilisiert.

Bei den BH_2 -substituierten Uracilen A bis D (Abb. 2.8) ist die energetische Stabilisierung des aromatischen Systems A mit 83.1 kJ/mol wesentlich größer. Durch den Ersatz der borgebundenen Wasserstoffe durch Amino-Gruppen in E und F (Abb. 2.9) verkleinert sich diese auf 59.0

Abb. 2.8 und 2.9: Relative Bildungsenthalpien ΔH^f (kJ/mol, MNDO) und Bindungsordnungen (CNDO) borierter Uracile A - F (in Klammern ΔH^f der entsprechenden nicht borierten Uracil-Tautomeren²²⁾)



kJ/mol. Diese reicht jedoch aus, wie die experimentellen Untersuchungen zeigen, um bei der Borierung mit den Aminoiminoboranen 1 eine aromatische Stabilisierung zu 2.6 und 2.8 erreichen.

Die MNDO-Berechnungen an isolierten Säureamid-Gruppen (Abschnitt 1.5.6, Seite 36) hatten noch die Stickstoff-Borierung als um 42 kJ/mol stabiler ausgewiesen.

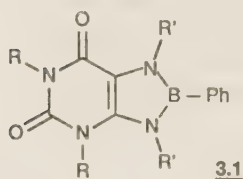
Im Gegensatz zum di-N-borierten Tautomeren D, in dem die BH_2 -Gruppen koplanar zum Ring eingestellt sind, stehen in F die $B(NH_2)_2$ -Einheiten orthogonal zur Ringebene. In den di-O-borierten Systemen A und E bewirkt der Übergang vom BH_2 - zum $B(NH_2)_2$ -substituierten Dihydroxy-System kaum eine Veränderung der Bindungsverhältnisse im Heterocyclus (s. Bindungsordnungen, die aus CNDO-Berechnungen erhalten wurden).

Wie die Energien ΔH^f der Tautomeren B und C zeigen, entsteht durch die Ausbildung einer konjugierten Doppelbindung eine Stabilisierung, die jedoch deutlich geringer ist als die in dem aromatischen Isomeren A.

3. Reaktionen von Aminoiminoborane 1 mit Purin-Basen

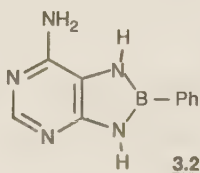
3.1 Einleitung

Adenin (6-Amino-purin) und Guanin (2-Amino-6-hydroxy-(1H)-purin) sind die beiden Purin-Vertreter der DNA-Basen. Für einen eventuellen Einsatz in der Chemotherapie wurden sowohl borolige Oxo-purine^{1,2)}, wie 3.1, als auch Amino-purine synthetisiert. Diese Verbindungen zeigen jedoch keine nennenswerten Antitumor-Eigenschaften. Das Bora-adenin 3.2 erwies sich als toxisch³⁾.



R = Me, Et, ⁿBu

R' = H, Me



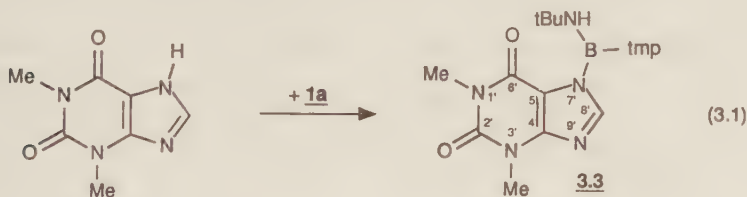
Die Borierung des Tris(trimethylsilyl)guanins mit Dialkylborhalogeniden verlief nicht einheitlich zum entsprechenden triborierten Guanin⁴⁾ unter Trimethylsilylhalogenid-Abspaltung, sondern ergab nicht trennbare Gemische⁴⁾.

Da die nicht substituierten Purin-Basen mit dem Imidazol-H, der Amino- und Säureamid-Gruppe bis zu drei reaktive Zentren enthalten, sollten die Aminoiminoborane 1 eine Borierung bei wesentlich mildereren Bedingungen erlauben.

3.2 Reaktion von tmpB=NCMe_3 1a mit Theophyllin

Theophyllin, welches aufgrund seiner stimulierenden Wirkung zu den wichtigsten Herzmitteln gehört, leitet sich von Xanthin ab, dessen N1- und N3-H-Atome durch Methylgruppen ersetzt sind. So verbleibt als einzige protonenaktive Funktion der Imidazol-N7-Wasserstoff.

Unsubstituiertes Imidazol lieferte mit dem Aminoiminoboran 1a das entsprechende Tris(amino)boran⁵⁾. Ebenso schnell reagiert (2 Stunden Reaktionszeit) Theophyllin mit 1a, wobei das N7'-substituierte Insertionsprodukt 3.3 entsteht. Die Bildung der isomeren N9'-borierten Verbindung wäre ebenfalls denkbar, doch wird diese nicht beobachtet.



Da das Produkt in Hexan unlöslich ist, wurde das Ende der Reaktion durch die fehlende ^{11}B -Kernresonanz angezeigt. In chlorierten Kohlenwasserstoffen wie CH_2Cl_2 ist 3.3 hervorragend löslich. Nun wird die typische ^{11}B -Resonanz von 26.4 ppm beobachtet. Allerdings schließt erst das ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 3.1) ein Produktgemisch aus. Durch die Borierung erfährt das Imidazol-Proton H8' eine Hochfeldverschiebung um 0.4 ppm; die räumlich wesentlich weiter entfernten Methylgruppen werden etwas entschirmt.

Eine eindeutige Strukturklärung erbringen die ^{13}C -NMR-Daten der Ringkohlenstoffe (Tabelle 3.2). Die chemischen Verschiebungen sind nur wenig gegenüber denen des Edukts verändert⁶⁾. Läge ein in 9'-Stellung boriertes Produkt vor, so müßte das C4'- eine Hochfeld- und das C5'-

Atom eine Tieffeld-Verschiebung erfahren⁷⁾.

Im ^{15}N -NMR-Spektrum von 3.3 konnte in einem DEPT-Experiment die $\delta^{15}\text{N}$ des N7' , N9' und $^t\text{BuNH}$ -Stickstoffs ermittelt werden (Abb. 3.1, Tabelle 3.1). Aufgrund der sehr kleinen $^2\text{J}(\text{NH})$ -Kopplung wurden die chemischen Verschiebungen von N1' und N3' nicht beobachtet. Der $^t\text{Butylamino}$ -Stickstoff mit -266.5 ppm ist um 8.1 ppm tieffeldverschoben zum analogen N-Atom der BN_3 -Einheit des diborierten Glycins 1.4a. Diese Entschirmung läßt sich durch eine stärkere π -Rückbindung des $^t\text{BuNH}$ -Stickstoffs zum Bor-Atom in 3.3 erklären. Da das freie Elektronenpaar von N7' zur Ausbildung des aromatischen Systems benötigt wird, trägt dieses weniger zur elektronischen Absättigung des Bors bei. Eine weitere Bestätigung, daß die elektronischen Verhältnisse im Theophyllin durch die Borierung nur wenig beeinflusst werden, liefert der Vergleich mit den ^{15}N -NMR-Daten des 7'-methylierten Theophyllins (Coffein)⁸⁾, die sich maximal um 5.5 ppm unterscheiden.

Abb. 3.1: ^{15}N -NMR-Spektrum des borierten Theophyllins 3.3
(DEPT, gepulst für $^2\text{J}(\text{NH}) = 10\text{ Hz}$)

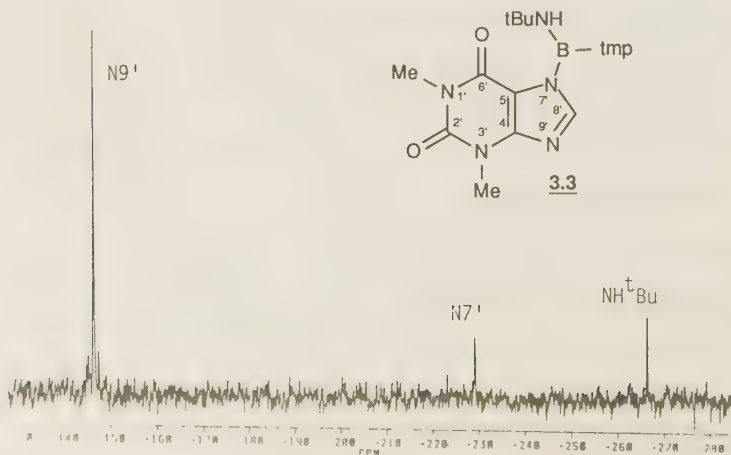


Tabelle 3.1: ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der boriierten Purin-Basen 3.3 – 3.11 (in ppm)

	$\delta^{11}\text{B}$	$h1/2$	LM	$\delta^1\text{H}$ H2-4	H6,7	t_{Bu}	NH	H2'	H8'	R	LM
<u>3.3</u>	26.4	500	CH_2Cl_2	1.6	1.18	0.91	3.4	-	-	3.56, 3.34	CDCl_3
<u>3.4</u>	25.6	200	Hexan	1.4	1.31 1.24	1.36	7.2 6.1	8.42	7.76	a)	CDCl_3
<u>3.5</u>	25.4	480	CDCl_3	1.4	1.42- 1.23	1.37 0.96	8.0 5.8/3.4	8.56	7.99	-	CDCl_3
<u>3.6</u>	26.3	300	CD_2Cl_2	1.6	1.31	1.12	3.3	-	7.43	3.94, 3.50	CD_2Cl_2
<u>i</u> Pr-Hypoxanthin				-	-	-	-	8.22	7.87	4.80, 1.58	CDCl_3
<u>3.8</u>	25.7	240	Hexan	1.4	1.20	1.20	3.3	8.45	7.93	4.84, 1.58	CDCl_3
<u>3.9</u>	27.1	400	CH_2Cl_2	1.6	1.22	- 1.02	3.7	8.15	7.73	-	CDCl_3
<u>3.10/</u> <u>3.11</u>	25.8	360	Hexan	1.6 1.4	1.32	- 1.05	3.7/3.3 7.6/3.3	8.49 8.58	7.92 8.44	-	CDCl_3

a) Allyl-Gruppe: 6.00, 1H (H11); 5.25, 5.09, 2H (H12); 4.77, 2H (H10).

Tabelle 3.2: ^{13}C -NMR-Daten der boriierten Purin-Basen 3.3 – 3.11 (in ppm; LM wie bei ^1H -NMR in Tabelle 3.1)

	C1,5	C2,4	C6,7	C3	<u>CMe₃</u>	CMe ₃	C2'	C4'	C5'	C6'	C8'	R
<u>3.3</u>	52.9	37.1	31.9	15.2	50.1	32.5	154.9	150.0	110.2	151.7	145.5	29.8 28.0
<u>3.4</u>	50.8	39.7	32.7 30.6	18.7	49.7	33.0	152.3	149.1	121.6	156.1	140.1	131.9 118.6 45.5
<u>3.5</u>	51.2 50.9	38.8 38.3	33.0- 31.5	18.8 14.6	50.7 49.8	33.1 32.3	151.9	153.3	116.1	161.5	147.7	-
<u>3.6</u>	53.9	39.0	34.1- 32.6	16.2	50.5	34.1- 33.6	158.9	150.5	108.9	153.8	141.7	30.1 29.8
iPr-Hypoxanthin	-	-	-	-	-	-	149.9	150.9	119.2	163.5	145.1	47.5 22.7
<u>3.8</u>	51.8	38.6	32.2	17.1	49.4	32.7	152.3	152.8	124.0	160.5	140.0	47.5 23.0
<u>3.9</u>	53.1	38.4	32.8- 31.4	15.5	50.5	32.0	149.4	150.9	119.2	163.5	145.1	-
<u>3.10/ 3.11</u>	53.3- 51.6	39.4- 38.0	34.5- 31.0	18.8- 16.2	50.7- 49.3	34.5- 31.0	151.9 151.0	156.8 155.9	125.2 125.7	160.1 159.8	146.2 148.0	- -

Tabelle 3.3: ^{15}N -NMR-Daten der borierten Purine 3.3, 3.4, 3.8 und vergleichbarer Systeme (in ppm, $^1J(^{15}\text{N}/^1\text{H})$ in Klammern)

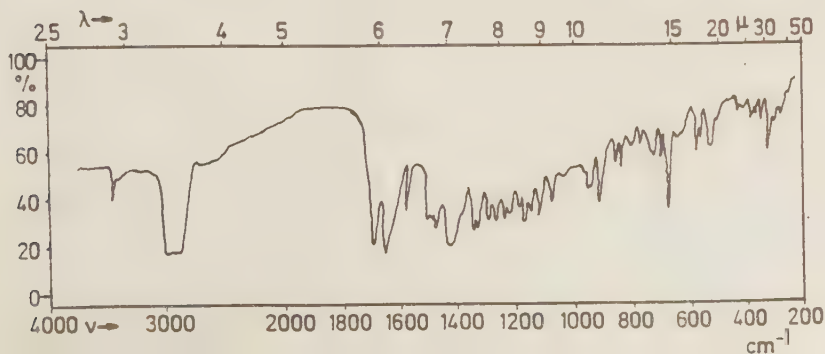
	N1'	N3'	N7'	N9'	NH ^t Bu	LM
Coffein ⁸⁾	-232	-269	-227	-152	-	CH_2Cl_2
<u>3.3</u>	a)	a)	-229.3	-146.5 ^{b)}	-266.5 (70.0)	CDCl_3
Adenosin ¹⁴⁾	-139.6	-152.7	-134.7	-205.6 ^{c)}	-	d_6 -DMSO
<u>3.4</u>	-144.3	-152.6	-143.1	-220.7 ^{d)}	-271.0 (76.5)	CDCl_3
<u>3.8</u>	-141.8	-143.3	-126.7	e)	e)	CDCl_3

a) Wurde aufgrund der sehr kleinen 2J nicht beobachtet. b) $^2J = 13.0$.

c) -293.8 (90.3) NH_2 . d) -261.8 (79.0) NH . e) Wurde im DEPT-Experiment, gepulst für $J = 15 \text{ Hz}$, nicht beobachtet.

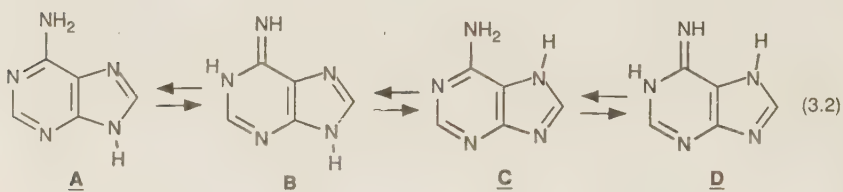
Das IR-Spektrum von 3.3 weist im Bereich von $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ große Ähnlichkeiten mit dem unsubstituierten System auf⁹⁾. Die beiden Carbonylbanden bei 1700 und 1652 cm^{-1} sind sehr intensitätsstark (Abb. 3.2). Das Massenspektrum deutet auf eine hohe Stabilität des Adduktes, insbesondere der BN-Bindungen hin, da Fragmente mit großen Massenzahlen in relativ hohen Intensitäten auftreten (z.B. ist $(M-15)^+$ Basispeak bei 15 eV).

Abb. 3.2: IR-Spektrum des borierten Theophyllins 3.3 (Nujol/Hostaflon)



3.3 Reaktionen von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$ 1a mit Adenin-Derivaten

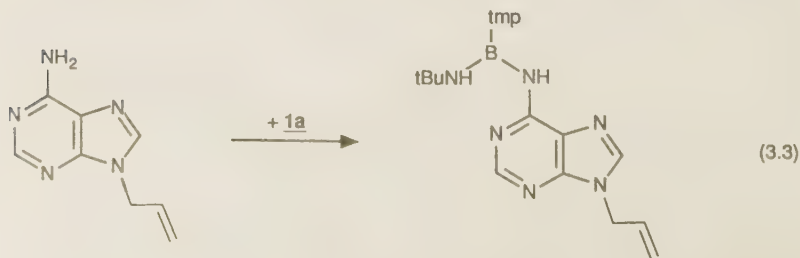
6-Amino-purin (Adenin) liegt hauptsächlich in der Amino-Form A vor, wie viele Untersuchungen zeigen¹⁰⁾. Es wird jedoch vermutet, daß das Imino-Tautomere B eine wichtige Rolle bei der Mutagenese spielt, da B nicht mit Thymin, sondern mit Cytosin ein Basenpaar bildet¹¹⁾. Die beiden Isomeren C und D sind weitere Tautomere.



Berechnungen (CNDO/2-Methode) ergeben folgende Stabilitäts-Abnahme¹²⁾: $\text{A} > \text{C} > \text{D} > \text{B}$. Zur Vereinfachung des Systems wird zunächst das N9-Proton im Adenin durch eine Allyl-Gruppe ersetzt, so daß bei der Reaktion mit 1a bestenfalls zwei "Additionsprodukte" entstehen können.

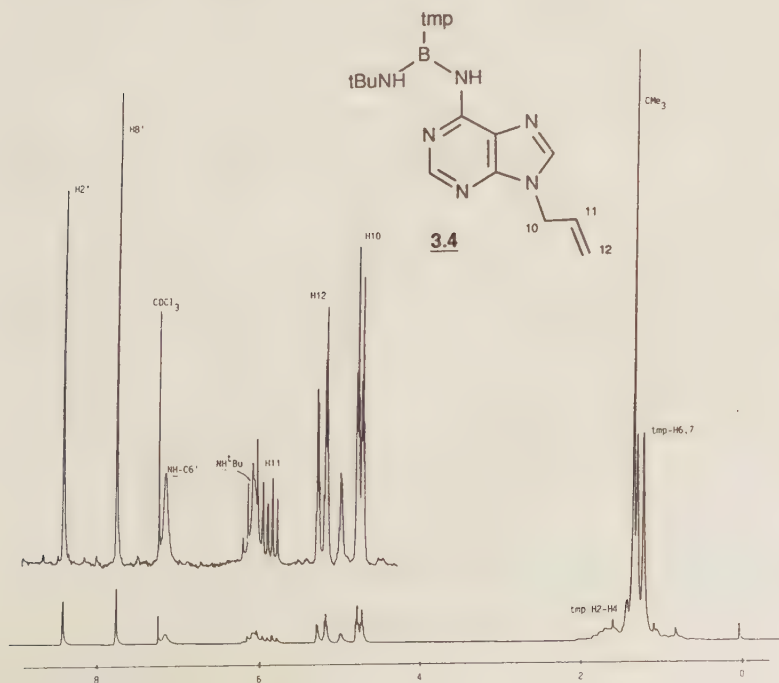
3.3.1 Reaktion von 1a mit 9-Allyl-adenin

Die äquimolare Umsetzung von 1a mit 9-Allyl-adenin führt in einer 1:1-Reaktion zu 3.4, das in farblosen Kristallen erhalten wurde.



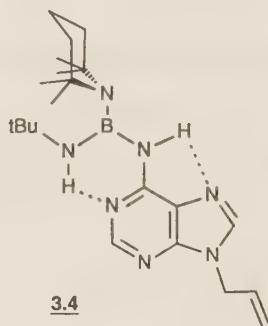
Daß nur ein Isomeres gebildet wird, belegen eindeutig das ^1H - (Tabelle 3.1, Abb. 3.3) und ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 3.2). Die ^1H -chemischen Verschiebungen der N-gebundenen Wasserstoffe liegen bei relativ tiefem Feld (7.16 und 6.13 ppm), was für intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu N1' und N7' spricht. Eine weitere Besonderheit ist die Aufspaltung der H6,7-Atome des tmp-Ringes in zwei Resonanzlinien. Durch die H-Brücke des ^tBu ylamino-Wasserstoffs zum N1'-Atom kann sich die ^tBu -Gruppe nur zum tmp-Ring gerichtet einstellen. Dies verursacht eine Rotationshinderung um die BN-Bindung, und die tmp-Methylgruppen werden dadurch magnetisch inäquivalent. Intramolekulare H-Brücken, die eine gehinderte Rotation um die CN-Bindung bewirken, sind auch in 6-Alkylamino-purinen beobachtet worden¹³⁾.

Abb. 3.3: ^1H -NMR-Spektrum des borierten 9-Allyl-adenins 3.4
(LM = CDCl_3)



Die ^{13}C -NMR-Daten (Tabelle 3.2) von 3.4 unterscheiden sich nur wenig von denen des Adenins⁷⁾ ($\Delta\delta = 1$ ppm, außer bei C5' mit $\Delta\delta = 4.0$ ppm). Auch die ^{15}N -chemischen Verschiebungen (Tabelle 3.3) der Ring-Stickstoffe sind nur wenig im Vergleich zu denen des Adenosins¹⁴⁾ verändert. Das N-Atom der 6'-Amino-Gruppe erfährt durch die π -Rückbindung zum benachbarten Bor eine Entschirmung um etwa 33 ppm. Hätte die Borierung durch 1a nicht am Amino- (A) sondern am Imino-Tautomeren C stattgefunden, sollte für N1' durch den Übergang von zwei- zu dreifacher Koordination eine Hochfeldverschiebung um ca. 80 ppm zu beobachten sein¹⁵⁾. Alle NMR-spektroskopischen Informationen sprechen somit für die in Abb. 3.4 dargestellten Konformation von 3.4.

Abb. 3.4: Molekülmodell von 3.4,
abgeleitet aus NMR-
spektroskopischen Daten



In dieser Darstellung von 3.4 sind die Möglichkeiten einer Protonenwanderung vorgezeichnet. Aufgrund der räumlichen Nähe erfolgen solche Tautomerisierungen sehr schnell^{15,16)}. In die neuen NH-Bindungen könnte ein weiteres Aminoiminoboran-Molekül insertieren. Die Umsetzung von 3.4 mit 1a führt jedoch zu keiner zweiten Borierung.

Im IR-Spektrum von 3.4 sind die Banden des Purinsystems gegenüber denen des 9-Allyl-adenins¹⁷⁾ nur wenig verändert.

3.3.2 Röntgenstrukturanalyse des borierten 9-Allyl-adenins 3.4

Zur Bestätigung der aus den NMR-Spektren abgeleiteten Konformation (Abb. 3.4) wurde von 3.4 eine röntgenographische Strukturbestimmung durchgeführt. 3.4 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.

Tabelle 3.4 nennt die wichtigsten Bindungslängen und -winkel des Trisaminoborans 3.4. Die BN-Bindung zum ^tButylamino-Stickstoff ist mit 138.7 pm deutlich kürzer als die N(1)-B- (147.8 pm) und N(3)-B-Bindung (148.6 pm) und entspricht praktisch einer BN-Doppelbindung. Durch die relativ schwache π -Rückbindung von N3 zum Bor-Atom ist der N3-C15-Abstand gegenüber dem im 9-Methyl-adenin¹⁸⁾ nur um 2 pm verlängert. Die Geometrie des Ringsystems bleibt durch die Borierung weitgehend unbeeinflusst. Unterschiede in den Bindungslängen liegen bei maximal 1 pm.

Abb. 3.4: ORTEP-Plot des borierten 9-Allyl-adenins 3.4

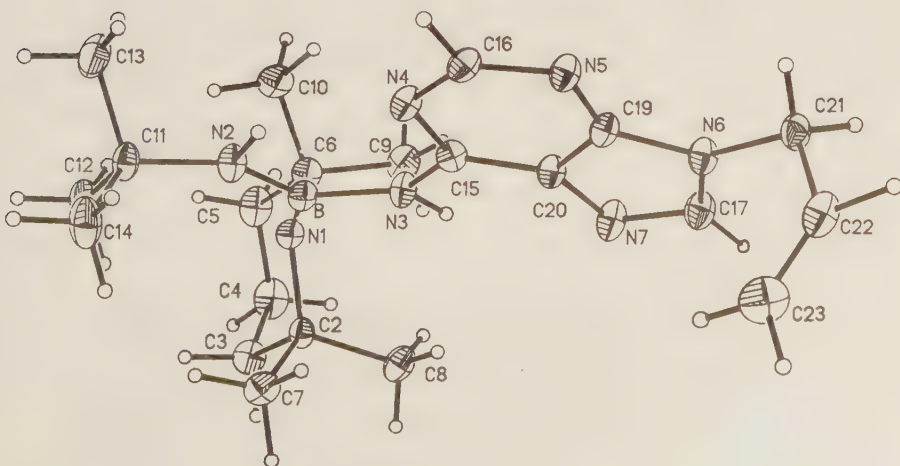


Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) des
 borierten Adenins 3.4 (Standardabweichungen in Klammern);
 die Bezeichnung der Atome entspricht dem ORTEP-Plot,
 Abb. 3.5.

Bindungslängen

N1-B	147.8(5)	N3-C15	136.7(5)	N6-C19	138.7(5)
N2-B	138.7(5)	C15-C20	140.1(5)	N6-C21	146.2(5)
N3-B	148.6(5)	C19-C20	138.4(5)	C21-C22	150.5(5)
N5-C16	132.8(5)	N7-C20	137.4(5)	C22-C23	128.2(7)
N5-C19	135.1(5)	N7-C17	131.8(5)	N3-H3	79.5(33)
N4-C16	135.2(5)	N6-C17	137.3(5)	N2-H2	86.9(37)
N4-C15	135.1(5)				

Bindungswinkel

N1-B-N2	128.1(3)	N3-C15-N4	121.4(3)	C19-C20-C15	117.9(3)
N1-B-N3	115.0(3)	N3-C15-C20	120.6(3)	N4-C15-C20	118.0(3)
N2-B-N3	116.9(3)	B-N3-H2	120.1(24)	C17-N7-C20	103.0(3)
C1-N1-C5	119.1(3)	N4-C16-N5	130.0(4)	N6-C17-N7	114.5(3)
B-N2-H2	110.8(24)	C16-N5-C19	110.5(3)	C17-N6-C19	105.4(3)
B-N3-C15	134.9(3)	N5-C19-C20	126.0(3)	C19-C20-N7	111.1(3)

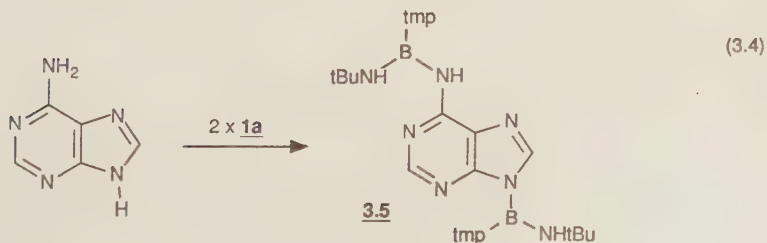
Das Bor- und C15-Atom sind beide trigonal-planar koordiniert (Winkelsummen 360°), doch sind die mit den jeweiligen Nachbaratomen aufgespannten Ebenen um 10° gegeneinander verdreht. Alle drei Bor-gebundenen Stickstoffe weichen von der trigonal-planaren Geometrie ab (Winkelsummen: tmp-N 354.4°, N2 358.7°, N3 358.7°). Wie der ORTEP-Plot in

Abbildung 3.4 zeigt, steht der tmp-Ring orthogonal (genau 92.7°) zur BN_3 -Ebene (daher auch die lange BN-Bindung von 147.8 pm). Die Bindungswinkel innerhalb des Purin-Gerüsts werden durch die Borierung nur wenig verändert¹⁸⁾. Auffallend ist der große N1-B-N2-Winkel mit 128.1° , folge der sterisch anspruchsvollen ^tButyl- und tmp-Reste.

Die intramolekularen N(2)H-N(4)- und N(3)H-N(7)-Abstände (222.2 und 252.5 pm) sind für starke Wasserstoffbrücken zu lang¹⁹⁾. Doch sind die Wechselwirkungen stark genug, um das Molekül 3.4 sowohl in Lösung als auch im Festkörper in dieser Konformation festzuhalten.

3.3.3 Reaktion von tmpB=NCMe₃ 1a mit Adenin

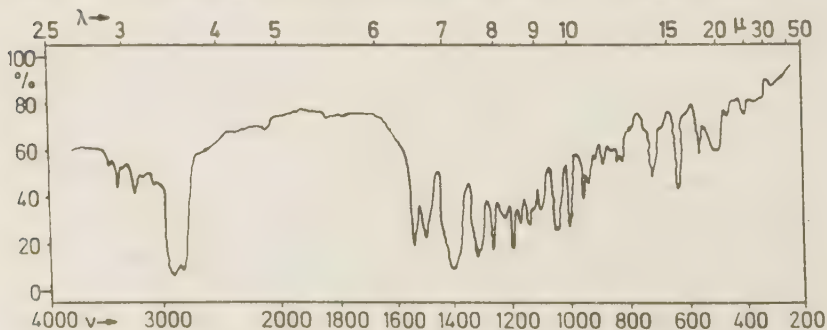
Die 1:1-Umsetzung von 1a und Adenin liefert ein Gemisch von mindestens drei Produkten. Lediglich das 6,9-disubstituierte Adenin 3.5 konnte durch Kristallisation in ca. 25proz. Ausbeute abgetrennt werden. Eine Ausbeuteerhöhung (60%) wurde durch einen Adenin-Überschuß und sehr langsame Zugabe des Aminoiminoborans 1a (1 h) zur Adenin/CH₂Cl₂-Suspension erzielt.



Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (Tabelle 3.1 und 3.2) der Verbindung 3.5 weisen sowohl typische Merkmale der Borierung am Imidazol-Stickstoff ($\delta^1\text{H}$ von $\text{NH} = 3.4$ und $^t\text{Bu} = 0.96$, vgl. 3.3) als auch an der Amino-Funktion ($\delta^1\text{H}$ von $\text{NH} = 8.0, 5.8$, vgl. 3.4) auf. Die Substitution einer Boryl-Gruppe in 9-Stellung wirkt sich stärker auf den "Elektronenhaushalt" des Purin-Systems aus, als die der Amino-Gruppe in 3.4, da in 3.5 das Bor-Atom direkt mit einem Ring-Stickstoff verknüpft ist. $\text{H}2'$ und $\text{H}8'$ erfahren eine Entschirmung um ca. 0.2 ppm, $\text{C}4'$, $\text{C}6'$ und $\text{C}8'$ werden um jeweils 5 - 8 ppm zu tieferem, $\text{C}5'$ um 5 ppm zu höherem Feld verschoben.

Im Infrarot-Spektrum von 3.5 (Abb. 3.5) fehlen sowohl die symmetrische und antisymmetrische NH -Schwingungsbanden (ca. 3520 und 3400 cm^{-1}) als auch die NH_2 -Deformationsschwingungen bei 1672 cm^{-1} des unsubstituierten Adenins²⁰⁾. Es sind jedoch drei NH -Streckschwingungen beobachtbar (3440 , 3390 und 3245 cm^{-1}) beobachtbar. Im Bereich 1700 bis 1500 cm^{-1} treten die typischen Banden eines Pyrimidin-Systems²¹⁾ auf (1587 , 1555 und 1542 cm^{-1}).

Abb. 3.5: IR-Spektrum des 6,9-diborierten Adenins 3.5 (Nujol/Host.)



Die Konstitutionen der Nebenprodukte, die vermehrt bei einem Überschuß in 1a gebildet werden, konnten nicht aufgeklärt werden. Ihre sehr gute

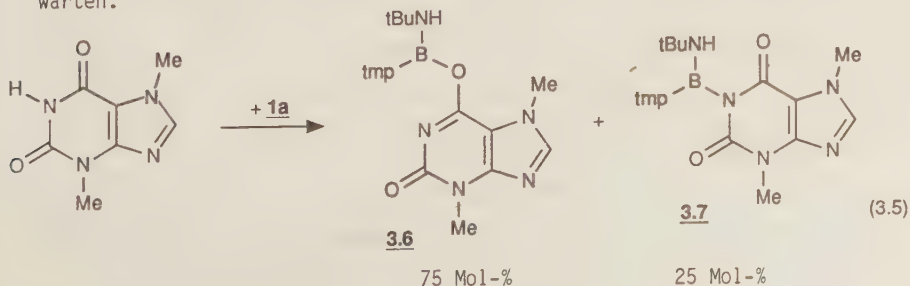
Löslichkeit in unpolaren Solventien wie Hexan lassen auf eine dreifache Borierung der verschiedenen Adenin-Tautomeren schließen.

3.4 Reaktionen von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$ 1a mit 6-Oxopurinen

Zur Untersuchung der Reaktivität des Aminoiminoborans 1a gegenüber 6-Oxopurinen wurde 1a mit drei Vertretern dieser Verbindungsklasse umgesetzt. Theobromin (3,7-Dimethyl-xanthin) und 9-ⁱPropyl-hypoxanthin besitzen jeweils nur ein Säureamid-Proton als reaktives Zentrum. Durch die Methyl-Gruppe am N7 im Theobromin bzw. der ⁱPr-Gruppe am N9 im Hypoxanthin-Derivat werden deren sterische Einflüsse untersucht. Schließlich wird das Hypoxanthin selbst, durch das Imidazol-N9(7)-Proton ist ein zweites acids Proton vorhanden, mit 1a zur Reaktion gebracht.

3.4.1 Reaktion von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$ 1a mit Theobromin

Theobromin, dem Hauptalkaloid der Kakaobohne, wirkt wie Theophyllin diuretisch. Dieses 3,7-dimethylierte Xanthin entspricht dem 1-Methyl-uracil mit ankondensiertem Imidazol-Ring. Dadurch wäre eine ähnliche Reaktivität, nämlich Borierung des Sauerstoffs unter Ausbildung einer weiteren Doppelbindung im Cyclus (s. Abschnitt 2.4.1, Seite 50), zu erwarten.



Überraschenderweise entsteht nicht nur das O-borierte Theobromin 3.6, sondern auch das Additionsprodukt des Lactam-Mesomeren 3.7. Aus dem Integral der N3-Me-Gruppen des ^1H -NMR-Spektrums läßt sich die Produktverteilung 3.6/3.7 bestimmen. Es liegt bei diesem System bei 75/25%.

Auftrennung des Gemisches durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, CH_2Cl_2) gelang nicht, da in den ausgefallenen Produkten die gleichen Verteilungen vorlagen wie in den überstehenden Lösungen.

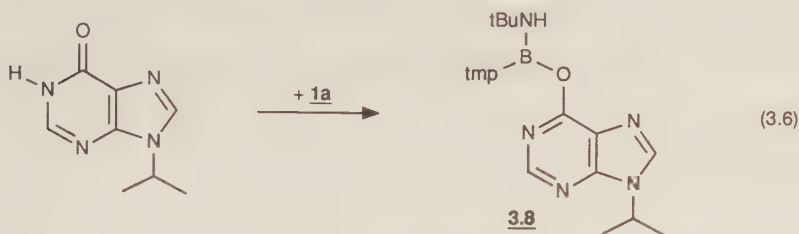
Ein signifikanter Lösungsmiteleinfluß der Borierung durch 1a konnte nicht festgestellt werden, da sowohl die Reaktion in Hexan als auch in CH_2Cl_2 das gleiche Produktgemisch 3.6/3.7 ergab. Ebenso erfolglos blieb der Versuch, durch Thermolyse (Rückflußkochen in Toluol) das thermodynamisch stabilere Produkt zu erhalten. Analog zu den borierten Acetamiden (s. Abschnitt 1.5.5, Seite 35) tritt teilweise Zersetzung ein.

Die NMR-spektroskopischen Daten (^{11}B , ^1H und ^{13}C) sind in Tabellen 3.1 und 3.2 zusammengefaßt und stehen mit den vorgeschlagenen Strukturen im Einklang.

Die Bildung von 25% N-boriertem Theobromin 3.7 erklärt sich durch den sterischen Einfluß der N7-Methyl-Gruppe. Wenn man dieses Ergebnis mit den Untersuchungen an 1-Methyl-2,4-dioxypyrimidinen (Abschnitt 2.4.1) vergleicht, paßt dies ins Reaktionsbild. Die Methyl-Substitution am C5 im 1-Methyl-thymin bewirkt zu 15% Borierung am Stickstoff. Im Theobromin wird der Sauerstoff der Amid-Einheit sterisch besser abgeschirmt, so daß bevorzugt die Insertion in die N1-H-Bindung eintritt. Im 9- i Propyl-hypoxanthin entsprechen die räumlichen Verhältnisse denen des 1-Methyl-uracils, welches von 1a nur am O-Atom boriert wird. 9- i Propyl-hypoxanthin sollte sich deshalb analog verhalten.

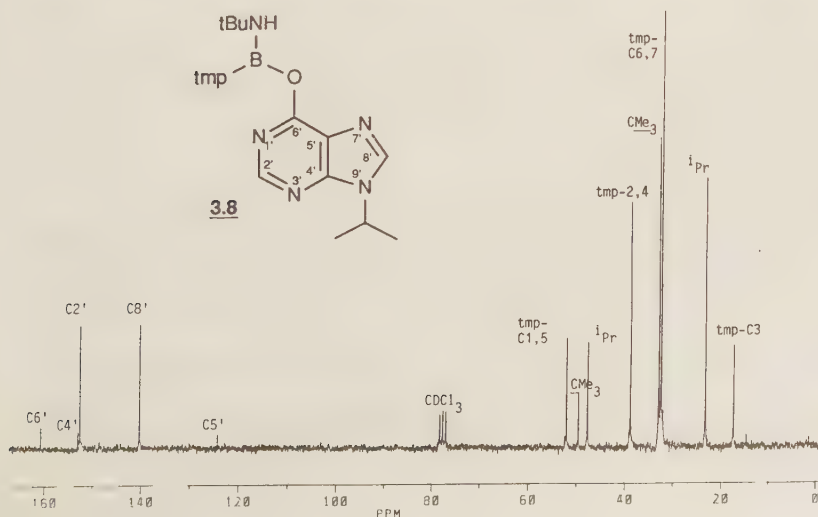
3.4.2 Reaktion von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$ 1a mit 9-ⁱPropyl-hypoxanthin

Tatsächlich läßt sich ^1H -NMR-spektroskopisch nur das O-borierte System 3.8 nachweisen. Dies belegt, daß die Methylgruppe in 7-Stellung des Purin-Rings im Theobromin die N-Borierung bewirkt.



3.8 fällt als farbloses, auch in unpolaren Solventien sehr gut lösliches Öl an. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (Tabelle 8.1 und 8.2) weisen die typischen Merkmale der Sauerstoff-Borierung auf. Die Ausbildung des vollaromatischen Bicyclus verursacht für H2' und H8' eine Tieffeldverschiebung (ca. 0.2 ppm) im Vergleich mit ⁱPropyl-hypoxanthin.

Abb. 3.6: ^{13}C -NMR-Spektrum des O-borierten 9-ⁱPropyl-hypoxanthins 3.8



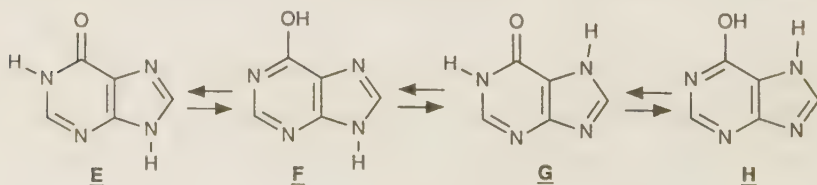
Ebenso charakteristisch ist die Entschirmung im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.6) von C2' um 8 ppm und von C4' um 4 ppm. In der Literatur werden für Sauerstoff-Alkylierungen fast die gleichen Änderungen der Resonanzlagen beschrieben⁷⁾.

Besser eignet sich jedoch bei Stickstoff-Heterocyclen die ^{15}N -Kernresonanzspektroskopie zur Struktursicherung. Durch die Änderung der Koordinationszahl am N1' erfährt der ^{15}N -Kern eine Entschirmung um etwa 60 ppm (Tabelle 3.3). $\delta^{15}\text{N}$ in 3.8 beträgt -141.8 ppm. Im Hypoxanthin-Nucleosid Inosin liegt das ^{15}N -NMR-Signal bei -200 ppm²³⁾.

3.4.3 Reaktion von 1a mit Hypoxanthin

Hypoxanthin spielt nicht nur beim physiologischen Abbau der Purin-Basen, sondern auch in der Mutagenese eine wichtige Rolle. Das Nucleosid Inosin kann mit Uridin, Cytidin und Adenosin Basenpaare ausbilden²⁴⁾. Außerdem leitet sich Hypoxanthin (6-Oxo-purin) von der zweiten DNA-Purin-Base Guanin (2-Amino-6-oxo-purin) ab.

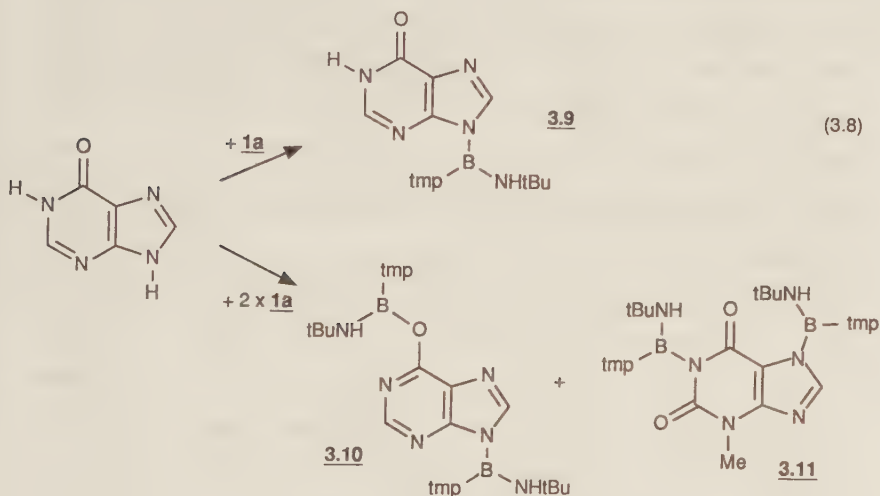
(3.7)



Ähnlich dem Adenin können für das Hypoxanthin vier tautomere Formen (E - H) formuliert werden. Im Gegensatz zum Adenin, in dem das Tautomer A vorherrscht, sind beim Hypoxanthin alle vier Isomere von Gewicht. Bei den Lactam/Lactim-Tautomeren E und F liegt das Gleichgewicht, überprüft durch IR- und UV-Spektroskopie in wäßriger und Me_2SO -Lösung²⁵⁾, auf der Seite von E. Die Prototropie des Imidazol-NH's, spektroskopisch (IR²⁶⁾,

^1H -²⁷) und ^{13}C -NMR⁷⁾) untersucht, weist G und H in Festsubstanz und in Lösung zu etwa gleichen Anteilen nach. CNDO-Berechnungen²⁸⁾ belegen, daß die Form G stabiler als das Isomere E ist.

Die Reaktion des Aminoiminoborans 1a mit Hypoxanthin ist komplex. Die 1:1-Umsetzung in Hexan führt zu 50% zum monoborierten System 3.9 und zu 35 bzw. 15% zu den diborierten Isomeren 3.10 und 3.11.



In CH_2Cl_2 als Lösungsmittel beobachtet man als Produktverteilung 25:50:25% für 3.9:3.10:3.11. 3.9 ist polarer als 3.10 und 3.11 und daher in Hexan schlecht, in CH_2Cl_2 dagegen sehr gut löslich. Da eine homogene Reaktion wesentlich schneller abläuft als eine heterogene, wird bei der Umsetzung in CH_2Cl_2 3.9 vermehrt ein zweites Mal boriert. 3.9 läßt sich durch Kristallisation aus Hexan abtrennen.

Bei der Umsetzung mit zwei Mol 1a werden nur die zweifach borierten Oxo-Purine 3.10 und 3.11 gebildet, die nicht getrennt werden konnten.

Zur Strukturaufklärung von 3.9 tragen die ^1H -, ^{13}C -NMR- (Tabelle 3.1 und 3.2) und IR-Spektren bei. Daß eine Addition an der N9- und nicht an der N7-Stellung eintritt, belegt $\text{H8}'$ mit $\delta^1\text{H} = 7.73 \text{ ppm}$; im Falle der N7-Addition wäre eine Tieffeldverschiebung von ca. 0.5 ppm zu erwarten²⁷⁾. Auch das Signalmuster des ^{13}C -NMR-Spektrums hätte sich bei einer N7-Borierung signifikant vom beobachteten unterschieden⁷⁾. Die C=O-Schwingungsbande bei 1675 cm^{-1} im IR-Spektrum von 3.9 beweist die unveränderte Säureamid-Einheit²⁶⁾.

Das Hauptprodukt der Diborierung ist das O6,N9-disubstituierte 3.10. Den Strukturbeleg liefern die ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzdaten, die dem O-borierten $^1\text{Propyl}$ -hypoxanthins 3.8 sehr ähnlich sind. Die größte Differenz wird für C8' mit $\Delta\delta^{13}\text{C} = 6.2 \text{ ppm}$ beobachtet. Die Entschirmung dieses Kernes wird durch den π -Elektronenzug des Bors am N9'-Atom verursacht.

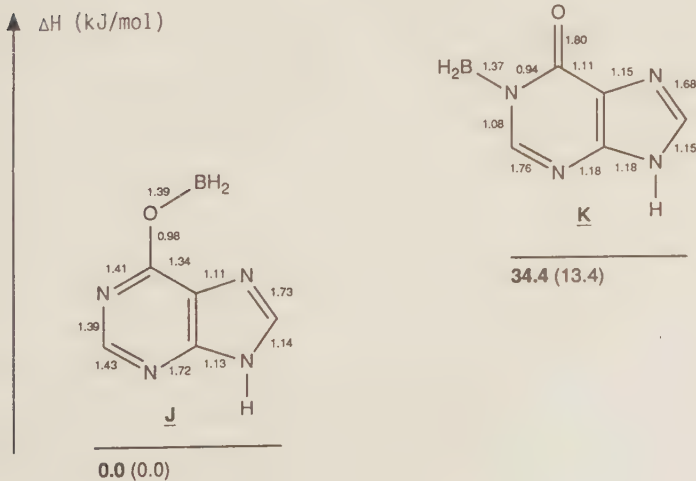
Ein völlig anderes Substitutionsmuster liegt in 3.11 vor. Wahrscheinlich wird zunächst N7 des Hypoxanthins boriert. Dadurch wird eine Insertion von 1a in das 6-Hydroxy-Tautomere aus sterischen Gründen unterbunden und die Addition am N1-Stickstoff favorisiert. Überraschenderweise unterscheiden sich die ^{13}C -NMR-Daten von 3.10 und 3.11 nur unwesentlich, doch die ^1H -chemische Verschiebung von $\text{H8}'$ mit 8.44 ppm ist nur durch die Substitution am N7-Atom erklärbar. Im IR-Spektrum des 3.10/3.11-Gemisches beobachtet man eine intensitätsschwache C=O-Bande bei 1680 cm^{-1} .

Die 6-Oxo-purine Guanin und Harnsäure enthalten jeweils eine dritte funktionelle Gruppe. Nachdem bereits die Umsetzung mit dem bifunktionalen Hypoxanthin zu einem Produktgemisch geführt hat, ergaben auch Guanin und Harnsäure mit 1a nicht trennbare Gemische. Die Konstitutionen der Einzelkomponenten konnten nicht aufgeklärt werden.

3.5 MNDO- und CNDO-Berechnungen zur N-/O-Borotropie an 6-Oxo-purinen

Unseres Wissens sind MNDO-Berechnungen nur an den Purin-Basen Adenin und Guanin durchgeführt worden²⁹⁾. Die hohe Aussagekraft der MNDO-Methode wird belegt durch die sehr gute Übereinstimmung der geometrie-optimierten Werte mit den kristallographischen Daten²⁹⁾. Um einen Vergleich mit der N-/O-Borotropie am Uracil (s. Abschnitt 2.5) zu ermöglichen, wurden stellvertretend für die 6-Oxo-purine Berechnungen an Hypoxanthin-Systemen durchgeführt. Anstelle der $(\text{tmp})(^t\text{BuNH})\text{B}$ -Einheit trat bei den Rechnungen eine BH_2 -Gruppe.

Abb. 3.9: Relative Bildungsenthalpien ΔH (MNDO) und Bindungsordnungen (CNDO) borierter Hypoxanthine J und K (In Klammern ΔH der entsprechenden Hypoxanthin-Tautomeren E und F)



Als Ergebnisse für den Grundkörper Hypoxanthin findet man für das Lactim-Tautomere eine um 13.4 kJ/mol kleinere Bildungsenthalpie als für die Lactam-Form. Da jedoch, wie bereits in Abschnitt 2.5 erwähnt³⁰⁾, die MNDO-Methode Hydroxy- gegenüber Keto-Tautomere übervorteilt, sollte, im Gegensatz zu den Pyrimidin-Derivaten, das letztere das stabilere sein.

Die Berechnungen an den entsprechenden BH_2 -substituierten Isomeren J und K (Abb. 3.9) ergeben für das Lactim-Tautomere J eine um 34.4 kJ/mol kleinere Energie, d. h., daß die Borierung einen Energiegewinn des aromatischen O-substituierten Tautomeren J von 20.0 kJ/mol bewirkt, der sogar geringfügig größer ist als bei den Uracil-Derivaten (17.9 kJ/mol). Somit bestätigen die MNDO-Berechnungen die experimentellen Befunde.

4. Reaktionen vom Aminoiminoboran 1a mit Harnstoffen

Viele biologisch wichtige Stickstoff-Heterocyclen (z. B. Uracil oder Guanin) oder Aminosäure-Derivate (z. B. Citrullin) enthalten eine substituierte Harnstoff-Einheit. Deshalb ist die Reaktivität der Grundkörper Harnstoff und Thioharnstoff gegenüber 1a von Interesse.

Zur Darstellung borierter Harnstoffe werden bevorzugt silylierte Derivate mit Organoborhalogeniden umgesetzt¹⁻³⁾. (4.1) nennt ein Beispiel.

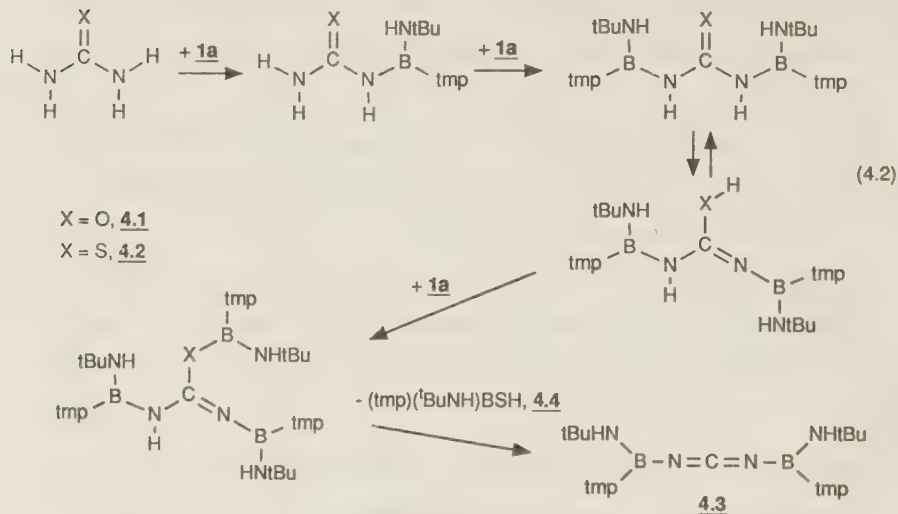


Umsetzungen mit N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoff führen häufig zu Produktgemischen^{2,3)} oder, wie beispielsweise dem Aminobordihalogenid tmpBCl₂, zu vierfachkoordinierten Borverbindungen⁴⁾. Dabei wird analog (4.1) eine Me₃Si- gegen eine (tmp)(Cl)B-Gruppe substituiert, und vor der Abspaltung eines zweiten Moleküls Me₃SiCl wird eine koordinative Bindung vom Stickstoff oder Sauerstoff zum Bor-Atom ausgebildet. Es können dabei Vierring- oder Achtringstrukturen entstehen⁴⁾.

4.1 Reaktion von tmpB=NCMe₃ 1a mit Thioharnstoff

In meiner Diplomarbeit⁵⁾ zeigte ich bereits, daß mit dem Aminoiminoboran 1a die sehr schonende und schnelle Borierung von Harnstoff H₂N-C(=O)-NH₂ zum triborierten Isoharnstoff-System 4.1 gelingt. Die analoge, heterogene Reaktion (2 h, RT, Hexan) mit Thioharnstoff führt gemäß (4.2) auch bei stöchiometrischer Umsetzung ebenfalls zum dreifach

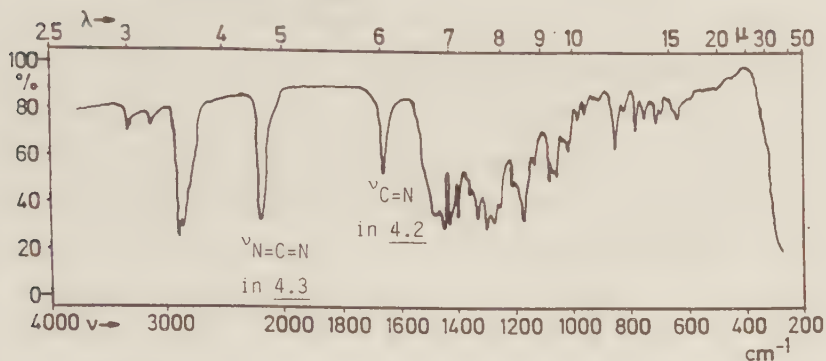
borierten Isothioharnstoff 4.2. Die Reaktion bleibt jedoch nicht auf dieser Stufe stehen: 4.2 zerfällt in das Diboryl-carbodiimid 4.3 und in das Bisaminothioboran 4.4.



Mutmaßlich ist die erste Anlagerung von 1a der langsamste Schritt dieser Reaktionssequenz. Die diborierte Zwischenstufe besitzt die Möglichkeit zur Amid/Imid-Tautomerie. Dadurch kann sich ein weiteres Molekül 1a in die SH-Bindung einschieben. Die Verbindung 4.2 ist aus drei verschiedenen Boran-Einheiten aufgebaut, nämlich einer Tris(amino)-, einer Bis(amino)(thio)- und einer Bis(amino)(imino)-boryl-Gruppe.

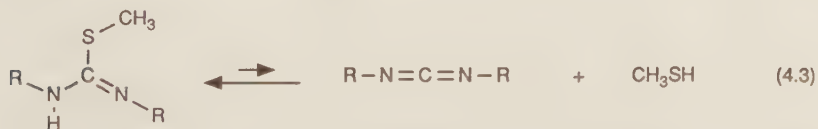
Nach 5 h Reaktionszeit bei RT waren ^1H -NMR-spektroskopisch bereits ca. 50% von 4.2 in 4.3 und 4.4 zerfallen. Den ersten Hinweis für die Spaltung der C-S-Bindung von 4.2 lieferte das IR-Spektrum (Abb. 4.1), in dem die intensive Absorption der N=C=N-Gruppierung bei 2220 cm^{-1} zu beobachten ist. Nach 3 Tagen Rühren fehlt im IR-Spektrum die Bande bei 1665 cm^{-1} , die der C=N-Valenzschwingung in 4.2 zuzuordnen ist.

Abb. 4.1: IR-Spektrum des Gemisches nach 3 h Reaktionszeit, bestehend aus 4.2, 4.3 und 4.4



Das diborierte Carbodiimid 4.3 konnte durch Kristallisation aus Hexan vom Thioboran 4.4 abgetrennt werden. 4.3 wurde unabhängig durch direkte Borierung von Cyanamid mittels 1a (s. Kapitel 5) hergestellt.

Die Abspaltung von 4.4 aus dem triborierten Isothioharnstoff 4.2 ist keine ungewöhnliche Reaktion. Alkyl-substituierte Isothioharnstoffe sind eine bekannte Quelle für Carbodiimide⁶⁾. Das Gleichgewicht der Reaktion (4.3) liegt auf der linken Seite. Es läßt sich durch Entfernen des Methylmercaptans nach rechts verschieben⁷⁾.



Im borierten Isothioharnstoff 4.2 scheint die C-S-Bindung instabiler zu sein als in den obigen Alkylderivaten, möglicherweise bewirkt durch den Elektronenzug des benachbarten Bor-Atoms. Außerdem wird keine Rückreaktion beobachtet, obwohl die Reaktionspartner nebeneinander vorliegen.

4.2 Spektroskopische Daten

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt nach 3 h Reaktionszeit drei Signale bei 40.5, 32.8 und 25.6 ppm im Intensitätsverhältnis 1:1:5. Die Resonanz bei 40.5 ppm wird dem Bis(amino)thioboran 4.4, die bei 32.8 ppm der BN_2S -Einheit von 4.2 zugeordnet. Die δ -Werte der Mercaptan-Addukte ans Aminoimino-boran 1a, die von A.Brandl⁸⁾ synthetisiert wurden, nehmen mit etwa 37 ppm eine Mittelstellung ein.

Interessant am ^1H -NMR-Spektrum von 4.2 sind die NH-Absorptionen im Vergleich zu denen im Sauerstoff-Analogen 4.1⁵⁾: In 4.1 (Numerierung s. (4.2)): 6.60 a, 4.44 b, 3.13 c, 2.88 d; in 4.2 in gleicher Reihenfolge: 6.65, 5.20, 4.18, 2.83. NH_a und NH_d bleiben im Isothioharnstoff-System 4.2 nahezu unverändert, dagegen erfahren NH_b und NH_c , die räumlich näher am Schwefel lokalisiert sind, eine deutliche Tieffeldverschiebung um ca. 1 ppm.

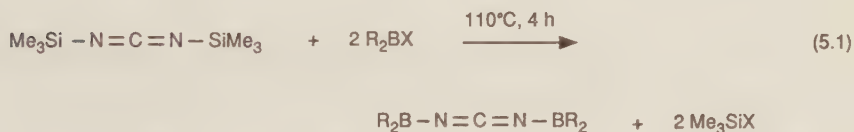
Wie beim triborierten Isoharnstoff 4.1 bewirkt in der ^{13}C -Kernresonanz der Übergang von einer N-C-X- zu einer N=C-X- Funktion einen Abschirmungsgewinn des zentralen Kohlenstoffs in 4.2. Dieser ist im Thio-Derivat typischerweise stärker ausgeprägt ($\delta^{13}\text{C} = 142.2 \text{ ppm}$; $\Delta\delta^{13}\text{C} = 40 \text{ ppm}$)^{9,10)}.

Die asymmetrische C=N-B -Streckschwingung in 4.2 (Abb. 4.1) liegt mit 1665 cm^{-1} bei einem um 60 cm^{-1} kleineren Wert als in 4.1⁵⁾. Die Bindung ist damit schwächer als in monomeren Alkylidenaminoboranen ($\nu_{\text{C=N-B}} = 1765 - 1820 \text{ cm}^{-1}$)¹¹⁾.

5. Reaktionen vom Aminoiminoboran 1a mit Cyanamiden

5.1 Einleitung

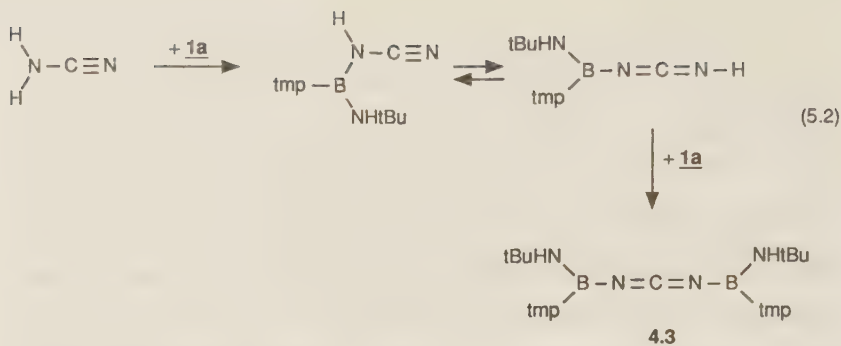
Vor kurzem gelang H. Haubold¹⁾ die Synthese diborierter Carbodiimide mit Hilfe des Bistrimethylsilyl-Derivats und Bis(amino)borhalogeniden bei vierstündigem Rückflußkochen in Toluol nach (5.1). Frühere Versuche hatten zu polymeren Produkten bzw. nicht eindeutig zu charakterisierenden Verbindungen geführt²⁾.



Definierte ein- und zweifach borierte Carbodiimide aus nicht aktivierten Cyanamiden und Aminoiminoboranen herzustellen, waren die Ausgangspunkte für die Untersuchungen in diesem Kapitel.

5.2 Reaktion von $\text{tmpB} = \text{NCMe}_3$, 1a, mit Cyanamid

Das Diboryl-carbodiimid 4.3 läßt sich nach Gleichung (5.2) aus Cyanamid und 2 Äquivalenten 1a und bei wesentlichen mildereren Reaktionsbedingungen als nach (5.1) darstellen. Wiederum ist eine 1/3-Protonenwanderung (Cyanamid/Carbodiimid-Tautomerie) in der monoborierten Zwischenstufe Voraussetzung für die Insertion eines zweiten Aminoiminoboran-Moleküls 1a in die NH-Bindung der Imino-Gruppe. Das Heterokumulensystem 4.3 fällt aus einer Hexan-Lösung in farblosen Kristallen an.



5.2.1 Spektroskopische Daten des Diborylcarbodiimids 4.3

Die ^{11}B -chemische Verschiebung von 24.5 ppm ($h/2 = 160 \text{ Hz}$) bedeutet eine etwas bessere Abschirmung des Bor-Atoms als in vergleichbaren Trisaminoboranen³⁾, d.h. die freien Elektronenpaare der Imino-Stickstoffe wirken etwas stärker rückbindend als die der Amino-N-Atome. Somit ist neben A auch der mesomeren Grenzform B, die die Isosterie zu einem C5-Kumulen aufzeigt, eine gewisse Bedeutung beizumessen.



Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (Tabelle 5.1) belegen den Strukturvorschlag für 4.3. Der ^{13}C -Wert von 121.6 ppm für den Carbodiimid-Kohlenstoff entspricht boriierten oder silylierten Systemen. Im Vergleich mit alkylierten⁴⁾ liegt das Signal um ca. 20 ppm bei höherem Feld. Dieser Effekt ist auch beim Übergang vom C3-Allen zum C5-Kumulen für das zentrale C-Atom beobachtbar⁵⁾.

Die ^{15}N -Kernresonanz für den $^t\text{BuNH}$ -Stickstoff ist mit -260.4 ppm ($^1J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 80.4 \text{ Hz}$) nur minimal verändert gegenüber den in den Tris(amino)boranen 1.4a und 3.8 (^{14}N für den tmp-N: -298 ppm).

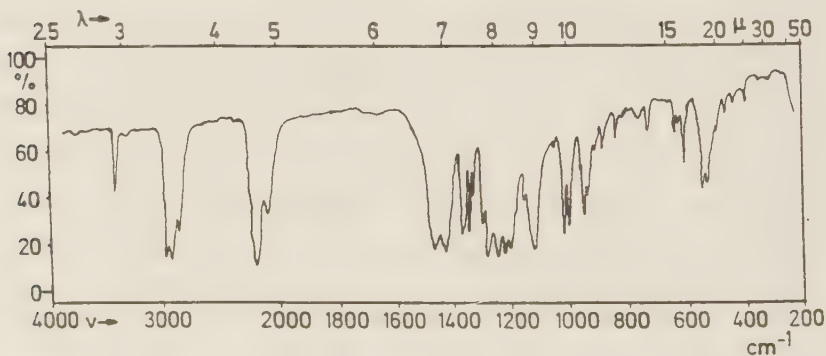
Tabelle 5.1: ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der borierten Carbodiimide 4.3, 5.3 und 5.4
(in ppm, LM bei ^1H - und ^{13}C -NMR: CDCl_3)

	$\delta^{11}\text{B}$	$h1/2$	LM	$\delta^1\text{H}$ H2-4	H6,7	t_{Bu}	NH	R
<u>4.3</u>	24.5	160	Hexan	1.4	1.25	1.19	3.3	-
<u>5.3a</u>	23.7	180	Hexan	1.5	1.15	1.10	3.2	3.12, 1.55, 0.93
<u>5.3b</u>	24.2	180	Hexan	1.4	1.18	1.12	3.4	3.57, 1.17
<u>5.3c</u>	23.1	180	Hexan	1.3	1.18	1.13	3.4	1.28
<u>5.5</u>	23.0	400	CH_2Cl_2	1.5	1.36	1.20	3.6	3.66, 1.42
	$\delta^{13}\text{C}$							
	C1,5	C2,4	C6,7	C3	CMe_3	CMe_3	CN_2	R
<u>4.3</u>	50.9	40.0	31.9	17.8	48.5	31.5	121.6	-
<u>5.3a</u>	50.9	39.6	31.7	17.4	48.4	31.3	127.9	47.4, 25.4, 11.5
<u>5.3b</u>	51.0	38.8	31.7	17.6	48.2	31.5	127.8	48.5, 25.8
<u>5.3c</u>	50.9	39.9	31.9	17.7	48.5	31.4	127.2	54.9, 32.3
<u>5.5</u>	51.5	39.4	32.2	17.5	49.4	31.6	126.7	54.0, 24.5

Im Infrarot-Spektrum von 4.3 (Abb. 5.1) sind zwei Schwingungsbanden der BNCNB-Struktureinheit bei 2220 und 2120 cm^{-1} zu beobachten. Ebenfalls sehr intensitätsstark ist die NH-Absorption bei 3423 cm^{-1} .

Die große Stabilität des Heterokumulens 4.3 belegt das 70 MeV -Massenspektrum. Der Basispeak liegt bei 471 m/e ($M - \text{Me}$). Außergewöhnlich ist das Auftreten des Dikations bei 228 m/e , welches durch Abspaltung von zwei Methyl-Radikalen aus 4.3 entsteht.

Abb. 5.1: IR-Spektrum des Diboryl-carbodiimids 4.3 (Nujol/Host.)



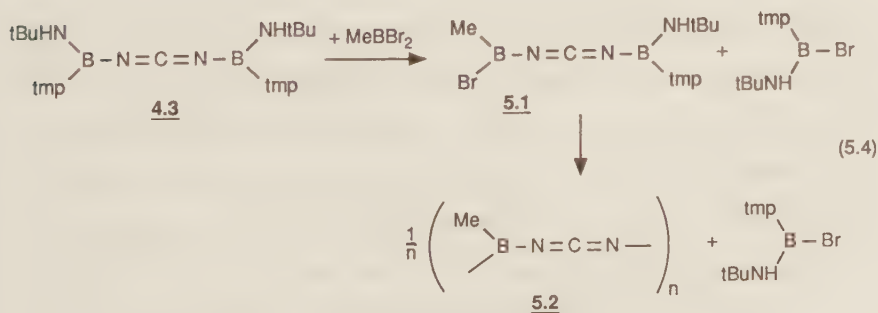
5.2.2 Untersuchungen zur Reaktivität von 4.3

Mit dem diborierten Carbodiimid 4.3 wurden einige ausgewählte Umsetzungen durchgeführt, um zu überprüfen, welches Gewicht der Grenzstruktur B in (5.2) zukommt und sich damit die Reaktivität von 4.3 von der alkylierter Carbodiimide unterscheidet.

Nach M.F.Lappert⁶⁾ erfolgt bei der Reaktion von Borhalogeniden mit Di-p-tolylcarbodiimid Haloborierung der CN-Doppelbindung. Als Reaktan-

ten wurden tmpBCl_2 und MeBBr_2 ausgewählt. Der sterisch anspruchsvolle tmp-Rest und die elektronisch gute Absättigung des Bor-Atoms machen tmpBCl_2 zu wenig reaktiv, so daß der Angriff am Iminostickstoff von 4.3 unterbleibt.

Methylbordibromid ist eine wesentlich stärkere Lewis-Säure als tmpBCl_2 . Die Umsetzung liefert nach (5.4) $(^t\text{BuNH})(\text{tmp})\text{BBr}$ und einen Feststoff 5.2, der wegen seiner Unlöslichkeit NMR-spektroskopisch nicht untersucht werden konnte. Der Erhalt der Carbodiimid-Bande im IR-Spektrum bei 2200 cm^{-1} legen für 5.2 das in (5.4) dargestellte Oligomere nahe. Es ist bekannt, daß Verbindungen wie 5.1 zu einer Fülle von Polymerisations-Reaktionen fähig sind²⁾. Entscheidend für den Reaktionsverlauf ist, daß nach Ausbildung des Lewis-Säure-Base-Addukt im ersten Schritt, der Bromid-Transfer nicht zum C-Atom, wie es bei alkylierten Carbodiimiden⁶⁾ zu beobachten ist, sondern zum elektropositiveren Bor stattfindet.



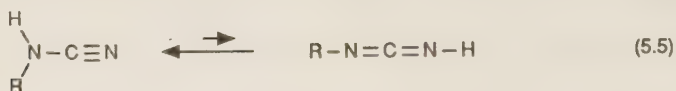
Ein ähnliches Reaktionsverhalten wird bei den Umsetzungen von 4.3 mit MoCl_5 und $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ beobachtet. Es entstehen keine Addukte, wie für das Diisopropyl-carbodiimid beschrieben⁸⁻¹⁰⁾, sondern mit (5.4) vergleichbare Substitutionsreaktionen treten ein. Die Reaktivität von 4.3

ist daher identisch mit der von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid¹¹⁾, da in beiden Molekülen elektropositivere Elemente mit den Imino-Stickstoffen verknüpft sind.

5.3 Reaktionen von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1a, mit monoalkylierte Cyanamiden

5.3.1 Einleitung

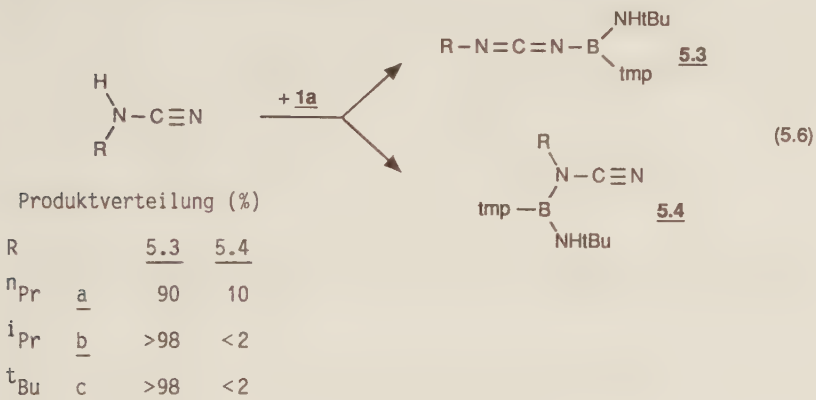
Die Synthese monoborierter Carbodiimide^{1,12)} aus substituierten Cyanamiden und Aminoiminoboranen durch Insertion in die NH-Bindung des Diimid-Tautomeren ist aus folgenden Gesichtspunkten interessant:



- Untersuchung der Abhängigkeit von R auf die Produktverteilung, da auch Insertion in die NH-Bindung des Cyanamid-Isomeren möglich ist.
- Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften, insbesondere den ¹³C-NMR-Verschiebungen der zentralen C-Atome im Vergleich zu den dialkylierten bzw. diborierten Carbodiimiden (Erlaubt Rückschlüsse auf die elektronischen Verhältnisse im B-N=C=N-B-Gerüst).
- In einem Molekül N-Allyl-N'-boryl-carbodiimid 5.3 sind zwei verschiedene Imino-Stickstoffe enthalten. Da das borierte N-Atom zur elektronischen Absättigung des Bors beiträgt, ist ein unterschiedliches Reaktionsverhalten zu erwarten.

5.3.2 Umsetzungen von 1a mit Alkyl-cyanamiden

Nach 2 h Rühren bei RT hatte das Aminoiminoboran 1a mit den Monoalkyl-cyanamiden abreagiert. Die beiden Produkte, das monoborierte Carbo-diimid 5.3 und Cyanamid 5.4, sind farblose ölige Substanzen, die sich aufgrund gleicher Molmasse, ähnlicher Molekülgestalt und tw. Zersetzung destillativ nicht trennen ließen.



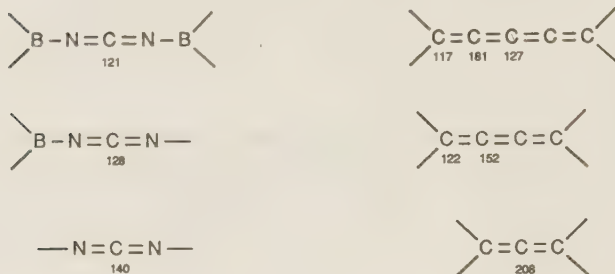
Die ⁱPropyl- und ^tButyl-Verbindungen liefern fast ausschließlich Carbo-diimide 5.3. Sterische bedingt erfolgt die Reaktion am Amino-Stickstoff des Cyanamid-Tautomeren langsamer als am Imino-N der Diimid-Form. Obwohl die Gleichgewichts-Konzentration des Diimid-Isomeren wesentlich geringer ist, erhält man hauptsächlich 5.3.

5.3.3 Diskussion der spektroskopischen Daten

Die ¹¹B-Kernresonanzen der Bis(amino)-ketimino-borane 5.3 (Tabelle 5.1) liegen mit 24.2 bis 23.1 ppm bei etwas höherem Feld als die von Tris(amino)boranen³⁾. Das Vorliegen der borierten Cyanamide 5.4 wird in den ¹¹B-NMR-Spektren durch eine Schulter bei 28.0 - 26.9 ppm sichtbar.

Die $\delta^1\text{H}$ -Werte der Verbindungsklasse 5.3 (Tabelle 5.1) bieten keine Besonderheiten. Auffallend in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie der borierten Carbodiimide 4.3 und 5.3 ist jedoch die Abhängigkeit der ^{13}C -Verschiebungen des zentralen C-Atoms vom Borierungsgrad (Tabelle 5.2).

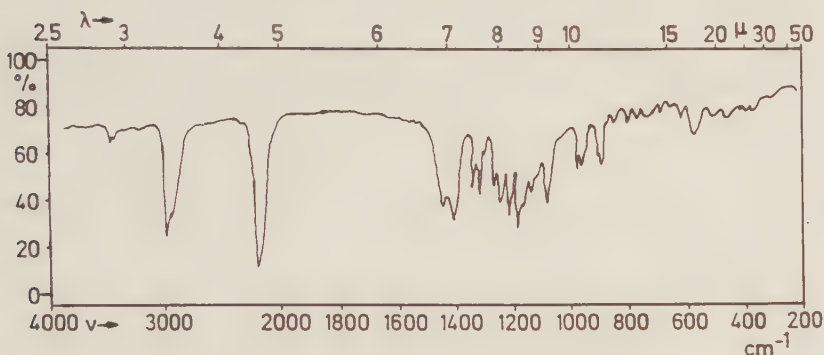
Tabelle 3.2: Gegenüberstellung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der zentralen Kohlenstoffe in borierten Carbodiimiden und Kumulenen^{4,5)}



Die erste Borierung eines Carbodiimids bewirkt eine Abschirmung um 12 ppm, die zweite eine weitere um 7 ppm. Diese Hochfeldverschiebung könnte durch den σ -Elektronenzug des N-Atoms vom elektropositiveren Bor, der sich dann weiter auf das benachbarte C-Atom auswirkt, verursacht werden. Doch die bereits diskutierte relativ gute BN- π -Rückbindung dürfte diesen Effekt mehr als ausgleichen. So ist anzunehmen, daß die bessere Abschirmung in 4.3 und 5.3 auf einer stärker ausgeprägten Anisotropie beruht, die von der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen abhängt. Dies wiederum setzt eine teilweise sp-Hybridisierung am Imino-Stickstoff und Aufweitung des CNB-Winkels im Bis(amino)-ketimino-borane voraus. Noch gravierender ist die Hochfeldverschiebung bei den C-Kumulenen⁵⁾, bei denen das zentrale C-Atom beim Übergang vom C3- zum C5-Körper eine Abschirmung um 80 ppm erfährt.

In den IR-Spektren der monoborierten Carbodiimide 5.3 (Abb. 5.2) liegen die Banden der antisymmetrischen $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingung bei 2200 bis 2170 cm^{-1} auf. Die Aufspaltung dieser intensitätsstarken Bande, wie sie beim diborierten System 4.3 auftritt, wird nicht beobachtet.

Abb. 5.2: IR-Spektrum von $(^t\text{BuNH})(\text{tmp})\text{B}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-^t\text{Bu}$, 5.3c

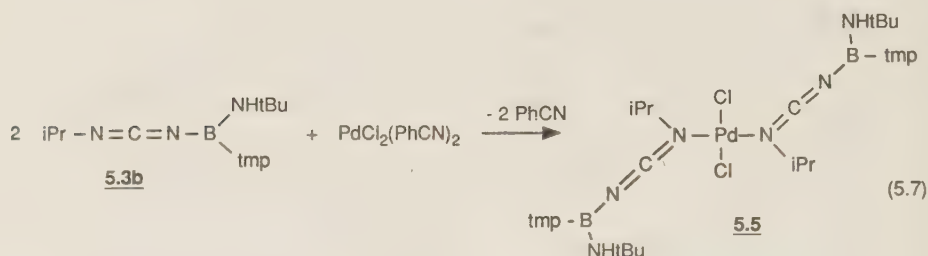


5.3.4 Untersuchungen zur Reaktivität von 5.3

Die unterschiedliche Substitution der beiden Imino-Stickstoffe in den Verbindungen 5.3 sollte sich in einem Reaktivitätsunterschied bemerkbar machen. Am alkylierten N-Atom werden die gleichen Reaktionen wie für $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}^{(6-10)}$ erwartet. Additionen am borierten Imino-N sollten in Analogie zu 4.3 (Abschnitt 5.2.2) wesentlich langsamer verlaufen.

Die Umsetzungen von $(^t\text{BuNH})(\text{tmp})\text{B}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-^i\text{Pr}$, 5.3b, mit tmpBCl_2 führte zu keiner Reaktion, mit Chlor-dithiaborolan $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{BCl}$, BCl_3 , MoCl_5 und BH_3 -THF ergaben laut ^{11}B -NMR Produktgemische¹²⁾. Ursache ist das Vorliegen von sechs verschiedenen, ähnlich nucleophilen Stickstoffen, so daß mehrere Reaktionswege offen stehen¹²⁾ (s. Abschnitt 5.2.2).

Bei der Umsetzung von 2 Äquivalenten 5.3b mit $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ nach (5.7) werden die Benzonitril-Liganden gegen das Carbodiimid ausgetauscht. Wie für den bereits bekannten PdCl_2 -Komplex mit Di-isopropyl-carbodiimid^{9,10)}, wird in 5.5 trans-Stellung der jeweiligen Liganden erwartet.



5.5 fällt aus einer Hexan/Toluol-Lösung in Form rotbrauner Kristallplättchen an. Daß dabei die $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -Struktureinheit erhalten bleibt, belegt das IR-Spektrum mit einer sehr intensiven Bande bei 2200 cm^{-1} . Die Verschiebung um 20 cm^{-1} zu höheren Frequenzen ist typisch für Systeme, die über ein N-"lone pair" an das Pd gebunden sind⁹⁾.

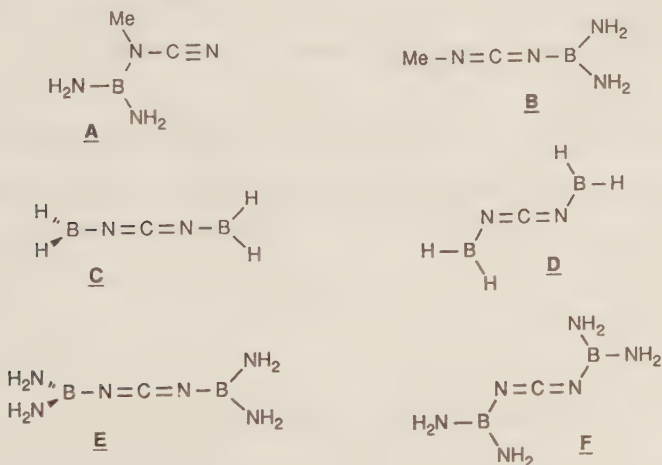
Aufgrund der ^1H -NMR-Daten (Tabelle 5.1) kann nicht entschieden werden, welcher Imino-Stickstoff an das Pd-Atom koordiniert, da alle Absorptionen der Diimid-Einheit in Relation zum nicht komplexierten 5.3b schwach tieffeldverschoben (max. 0.25 ppm) werden.

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum bringt keine endgültige Klärung der Anbindung von 5.3b an das Pd-Atom, obwohl das tertiäre C-Atom der ^iPr -Gruppe um 5.3 ppm entschirmt wird, was für eine Koordination am benachbarten Stickstoff spricht.

Den Beleg für den obigen Strukturvorschlag liefert jedoch die ^{11}B -NMR-Spektroskopie, da sich das Signal bei 23.0 ppm nur unwesentlich von dem des freien Carbodiimids 5.3c (Tabelle 5.1) unterscheidet. Bei der Komplexbildung am Bor-gebundenen Imino-N wäre eine Tieffeldverschiebung um ca. 18 ppm zu erwarten gewesen, wie sie bei den vergleichbaren Ketiminoborane auftritt¹³⁾.

5.4 MNDO-Berechnungen

Borierete Carbodiimide sind isoelektronisch mit C_5 -Kumulenen. In dieser Hinsicht sind theoretische Untersuchungen interessant, um analoge bzw. unterschiedliche elektronische Eigenschaften herauszuarbeiten. Für die Modellsysteme A - F wurden MNDO-Rechnungen durchgeführt:



Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt. Die Berechnung des monoborierten Cyanamids A ergibt im Vergleich zum isomeren Carbodiimid B eine um 7.5 kJ/mol kleinere Bildungsenthalpie. Diese Energiedifferenz ist zu gering, um den Reaktionsverlauf der Bo-

Tabelle 5.2: Bildungsenthalpien ΔH^f (kJ/mol), ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$) der Modellsysteme A - F

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
ΔH^f	-77.8	-77.3	81.6	87.9	-298.5	-301.4

Geometrie

B-N	146	139	140	144	144 ^{a)}
N=C	123	122	123	123	123
>BNC	132.1	154.6	145.3	140.7	140.4
>NCN	168.0 ^{b)}	167.8	179.8	173.4	179.4

a) B-NH₂ 143 pm. b) >C=N-C 126.3°.

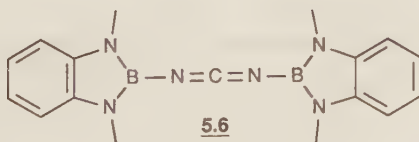
rierung alkylierter Cyanamide entscheidend zu beeinflussen. Sterische Faktoren kommen daher eine größere Bedeutung zu (s. Abschnitt 5.3.2).

Für das BH₂-disubstituierte Carbodiimid wurden zwei Energieminima mit den Geometrien C und D ermittelt. In D besitzt das Molekül eine planare Struktur, wogegen in C die BH₂-Gruppen kumulenartig orthogonal zueinander angeordnet sind. Die strukturellen Unterschiede wirken sich nur unwesentlich auf die Bindungslängen aus, doch der NCN-Bindungswinkel von 167.8° weicht in C deutlich von der idealen, linearen Geometrie ab. Die aufgeweiteten Bindungswinkel am Imino-Stickstoff von 154.6° in C bzw. 145.3° in D sprechen den N-Atomen einen gewissen sp-Charakter zu. Obwohl die Energiedifferenz der beiden Konformeren C und D mit 6.3 kJ/mol sehr klein ist, entspricht sie doch in der Tendenz den Ergebnissen von Berechnungen am Carbodiimid-Grundkörper¹⁴⁾ und Ketiminoborane¹⁵⁾. Die allenartigen Strukturen waren jeweils die wesentlich stabileren.

Das Gegenteil gilt für die Bis(diaminoboryl)carbodiimide E und F. Für das kumulenanaloge Molekül E wird kein Energieminimum gefunden. Bei der Berechnung von E ohne freie Variation der entsprechenden Diederwinkel wurde jedoch nur ein unwesentlich höherer Energiebetrag (2.9 kJ/mol) als für F ermittelt.

Die Geometrien von D und F unterscheiden sich hauptsächlich durch die verlängerte BN-Bindung (4 pm) in F. Die Amino-Stickstoffe in F tragen durch π -Rückbindung zu einem erheblichen Anteil an der elektronische Absättigung der Bor-Atome bei. Somit ist eine Rückbindung des freien Elektronenpaares am Imino-Stickstoff nicht in dem Maße ausgeprägt wie in D.

Kürzlich wurde die Kristallstruktur von N,N'-Bis(1,3-dimethylbenzo-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)carbodiimid 5.6 beschrieben¹⁶⁾. Übereinstimmend mit den Ergebnissen der MNDO-Methode, besitzt das Molekül ein nicht lineares B=N=C=N-B-Gerüst und ist fast planar gebaut. Dies ist der wichtigste strukturelle Unterschied gegenüber C₅-Kumulenen¹⁷⁾, in denen die endständigen Substituenten jeweils senkrecht zueinander angeordnet sind.



6. Versuche zur Darstellung Carboran-substituierter Aminoiminoborane

6.1 Einleitung

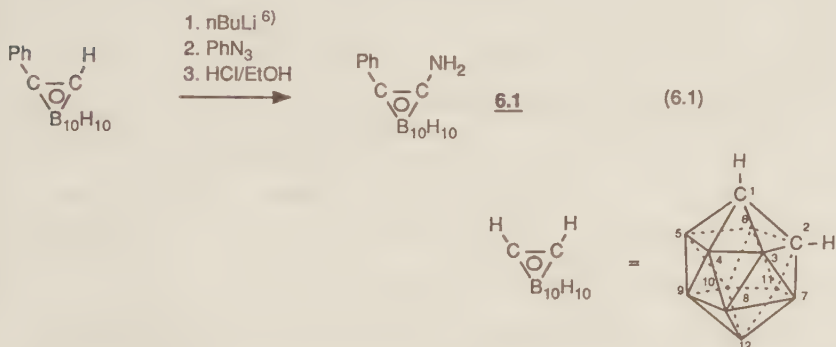
Für eine erfolgreiche Neutronentherapie ist eine hohe Konzentration des ^{10}B -Isotops im Tumorgewebe und ein möglichst geringer Bor-Gehalt in der gesunden Umgebung Voraussetzung. Um ein derartiges Gefälle der Bor-Konzentration mit dem Aminoiminoboran 1a zu erreichen, müßten sehr viele Reaktionszentren eines Antikörpers boriert werden. Dadurch würde mit großer Wahrscheinlichkeit die Spezifität des Immunoglobins stark herabgesetzt werden¹⁾.

Um auf anderem Weg den Bor-Gehalt zu erhöhen, wurde versucht Aminoiminoborane zu synthetisieren, die am Imino-Stickstoff einen o-Carboran-Käfig tragen. Das 1,2-Dicarba-closo-dodecaboran(12) wurde als das geeignete System erachtet, da es synthetisch relativ leicht zugänglich ist und sich durch große chemische und thermische Stabilität auszeichnet²⁾.

Erfahrungsgemäß ist die räumliche Abschirmung des Imino-Stickstoffs in Aminoiminoboranen verantwortlich für deren Dimerisierungsgeschwindigkeit, da der Angriff primär dort erfolgt³⁾. Durch den sterisch doch recht anspruchsvollen Polyboran-Körper sollte diesem Aspekt genug Rechnung getragen werden.

6.2 Darstellung von 2-Amino-1-phenyl-o-carboran 6.1

Voraussetzung für die Synthese eines Carboran-substituiereten Iminoborans ist die Zugänglichkeit eines Amino-o-carboran-Vorläufermoleküls. In der Literatur sind mehrere Methoden beschrieben, C-aminierete Carborane darzustellen⁴⁻⁶⁾. Am erfolgversprechendsten schien der Syntheseweg, ausgehend vom lithiierten 1-Phenyl-o-carboran und Phenylazid, der über ein Triazen und anschließender Spaltung mittels methanolischer HCl zum 2-Amino-1-phenyl-o-carboran 6.1⁶⁾ führt.



Die spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes ergab, daß neben der Verbindung 6.1 zu 50% das Edukt 1-Phenyl-o-carboran vorlag, d. h. die Spaltung des Triazens⁷⁾ verlief unter den gewählten Bedingungen nicht selektiv. Die Auftrennung des Gemisches gelang nicht.

In der Reaktionssequenz (6.1) wird die Amino-Gruppe, nicht wie sonst üblich auf nucleophilem Weg eingeführt, sondern elektrophil. In den letzten Jahren sind weitere Typen elektrophiler Aminierungsagentien entwickelt worden⁸⁾. Vielfältige lithiumorganische Verbindungen wurden mit dem NH_2^+ -Äquivalent aus $\text{H}_2\text{NOMe/MeLi}$ in guten Ausbeuten in die entsprechenden Amine überführt⁹⁾. Auf das obige Carboran-System ließ sich diese Reaktion jedoch nicht übertragen.

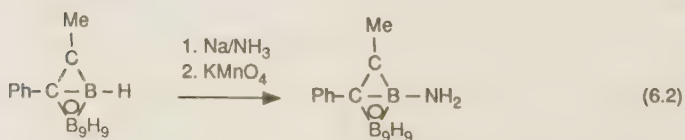
6.3 Darstellung von 3-Amino-2-methyl-1-phenyl-o-carboran 6.2

Da die Synthese von C-substituierten Amino-o-carboranen Schwierigkeiten bereitet, wurde die zweite Möglichkeit, die Amino-Gruppe am Bor-Gerüst einzuführen ergriffen.

Aminoborane vom Typ R_2B-NH_2 sind sehr instabil und deshalb nur wenige bekannt¹⁰⁾. Da das substituierte Bor-Atom in B-Amino-o-carboranen koordinativ abgesättigt ist und diese daher nicht hydrolyseempfindlich sind, eignen sie sich als Synthesebaustein für (B-Carboranyl)aminoiminoborane.

Bereits 1969 entwickelten L.I.Zakharkin et al. eine Methode zur Darstellung von 3-Amino-o-carboranen¹¹⁾, die über das Dianion des o-Carborans und anschließender Oxidation mittels $KMnO_4$ zum Produkt führt. Die Reaktion wird jedoch von sterischen Gegebenheiten der Substituenten an den Kohlenstoffatomen beeinflusst. Bei Substituenten mit wenig Raumbedarf waren die Ausbeuten am höchsten (85-90%), wogegen es nicht gelang, 3-Amino-1,2-diphenyl-o-carboran darzustellen¹¹⁾.

Mit dem 2-Methyl-1-phenyl-o-carboran (aufgrund der CH-Acidität, die bei den Folgereaktionen stört, wurde C2 methyliert) erhielt man das neue, chirale 3-Amino-o-carboran 6.2 in 61proz. Ausbeute. Die Asymmetrie des Moleküls wird durch die drei verschiedenen Substituenten am Carboran-kern hervorgerufen.



6.3.1 Diskussion der NMR-Spektren von 1-Ph-2-Me-3-NH₂-C₂B₁₀H₉, 6.2

Aminocarborane sind unseres Wissens noch nicht NMR-spektroskopisch untersucht worden. Das ¹¹B-NMR-Spektrum von 6.2 (Abb. 6.1) zeigt, daß acht der zehn Bor-Atome des Käfigs im schmalen Verschiebungsbereich der o-Carborane zwischen -5 und -13 ppm absorbieren. Ein Signal ist jedoch zu tieferem und eines zu höherem Feld verschoben. Die Tieffeldresonanz bei 1.0 ppm, welche als einzige im ¹H-gekoppelten Spektrum nicht zu einem Dublett aufspaltet, ist dem aminogebundenen B3 zuzuordnen. Der antipodale Effekt^{12,13)} bewirkt eine bessere Abschirmung von B10 um ca. 10 ppm.

Abb. 6.1: ¹¹B-NMR-Spektren von 1-Ph-2-Me-3-NH₂-C₂B₁₀H₉, 6.2:

a) ¹H-entkoppelt, b) ¹H-gekoppelt.

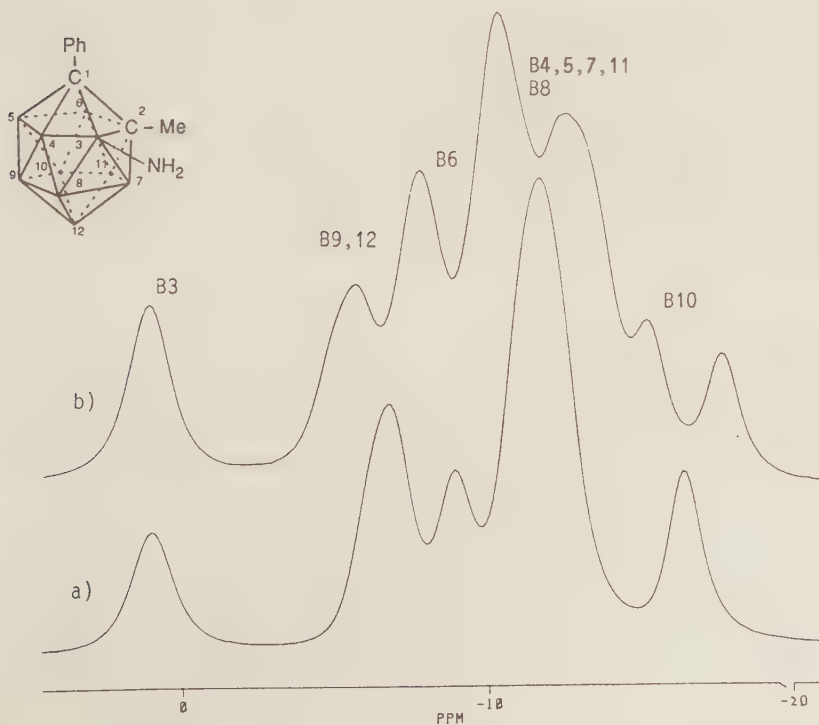
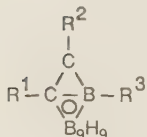


Tabelle 6.1: ^{11}B -NMR-Daten von 1-Ph-2-Me-3- NH_2 - $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$, 6.2, und vergleichbarer o-Carboran-Derivate (in ppm, $^1\text{J}(\text{BH})$ in Klammern, LM CDCl_3).



R_1	R_2	R_3	B3	B6	B9,12	B4,5,7,11	B8	B10
Ph	H	H	-12.7		-2.1/-4.4	-11.0	-9.0	
Ph	Me	H	-9.6 ^{a)}		-3.8	-9.6 ^{a)}	-9.6a)	
Ph	Me	NH_2	1.0	-8.9 ^{b)} (160)	-6.7 (130)	-11.7 ^{b)} (143)	-11.7 ^{b)} (143)	-16.5 (150)
H	H	F ¹²⁾	0.0	-12.1 ^{b)}	-5.4	-15.0 ^{b)}	-14.0 ^{b)}	-19.2

a) nicht aufgelöst; b) Zuordnung nicht gesichert.

Die elektronischen Verhältnisse im Carborankern von 6.2 sind vergleichbar mit denen im 3-Fluor-o-carboran¹²⁾ (Tabelle 6.1). Für Halogen-Substituenten beobachtet man, daß mit steigender Elektronegativität des Halogens die Entschirmung an der Substitutionsstelle und die Abschirmung am para-ständigen Bor-Atom größer wird^{14,15)}. Dieses Modell ist somit auf B-Amino-o-carborane übertragbar.

Ebenfalls von Interesse sind die ^{13}C -chemischen Verschiebungen, da durch diese eine Aussage über den durch die Aminierung verursachten ortho-Effekt im Carboran-Cluster gemacht werden kann. Bisher existiert darüber erst eine Arbeit von Todd et al.¹³⁾, welche einen kleinen Abschirmungsverlust im ^{11}B - und ^{13}C -NMR durch Alkylierung bzw. Halogenierung beobachteten. In Tabelle 6.2 sind die wichtigsten Daten einiger C-substituierter o-Carborane und vom 3-Amino-o-carboran 6.2 zusammengestellt.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 2-Methyl-1-phenyl-o-carborans sind noch nicht literaturbekannt. Wie erwartet liegen sie zwischen den Kernresonanzen der diphenyl- und dimethyl-substituierten Derivate¹³⁾. Überraschend dagegen ist die bessere Abschirmung der ortho-ständigen Carboran-Kohlenstoffe in 6.2 im Vergleich zum nicht aminierten System um 5 bzw. 2 ppm. Im ^{11}B -NMR-Spektrum tendieren B4,7,8 (Tabelle 6.1) in die gleiche Richtung.

Tabelle 6.2: ^{13}C -NMR-Daten der Carboran-Kohlenstoffe von 6.2 und einigen nicht aminierten o-Carboranen (in ppm, Numerierung der Reste R erfolgt wie in Tabelle 6.1)

R ¹	R ²	R ³	C1	C2	LM
Me	Me	H ¹³⁾	74.6	74.6	Aceton
Ph	Ph	H ¹³⁾	86.5	86.5	Aceton
Ph	Me	H ^{a)}	82.6	77.8	CD ₂ Cl ₂
Ph	Me	NH ₂	77.2	75.7	CDCl ₃

a) 131.3, 130.9, 130.8, 129.0 (C_{ar}), 23.1 (Me).

Eine typische Eigenschaft des Carborankerns C₂B₁₀ ist dessen starke Elektronenakzeptorwirkung¹⁶⁾, die sich beispielsweise auf die, verglichen mit aliphatischen und aromatischen Aminen, herabgesetzte Basizität der Amino-o-carborane auswirkt¹¹⁾.

Eine Sonde für die Elektronendichte am Stickstoff ist die ^{14}N -Kernresonanz. Das ^{14}N -NMR-Signal bei -366.6 ppm von 6.2 entspricht einer relativ guten Abschirmung des Stickstoffs, denn die ^{14}N -Kerne der intensiv untersuchten Aminoborane vom Typ R₂B-NR'₂ absorbieren bei wesentlich

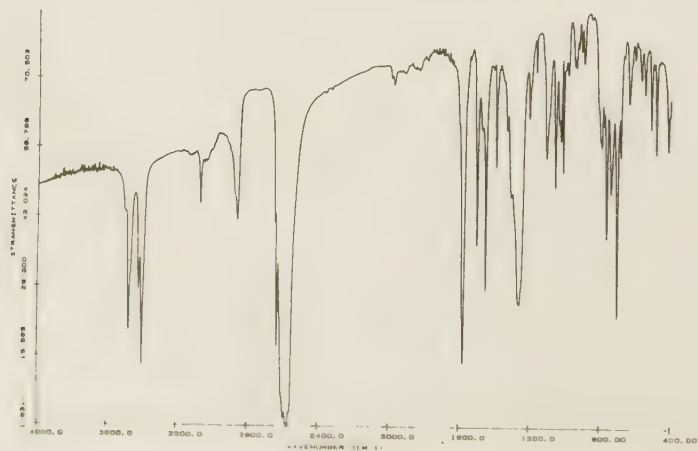
tieferem Feld (z.B. $\text{Bu}_2\text{B-NH}_2$ bei -309 ppm^{17}). Bei den letzteren spielen natürlich durch die $\text{BN-}\pi$ -Rückbindung mesomere Effekte eine entscheidende Rolle, wogegen in 6.2 aufgrund der Koordinationszahl sechs am Bor nur induktive Wechselwirkungen möglich sind.

6.3.2 IR-Spektrum von 1-Ph-2-Me-3- $\text{NH}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$, 6.2

Im NH -Valenzschwingungsbereich des IR-Spektrums von 6.2 (Abb. 6.2) sind zwei intensitätsstarke (3471 und 3395 cm^{-1}) und zwei schwächere Banden (3494 und 3414 cm^{-1}) erkennbar. Die BH -Absorptionen liegen im charakteristischen Gebiet bei $2630 - 2550 \text{ cm}^{-1}$.

Ein Vergleich mit dem IR-Spektrum des nicht aminierten Ph-Me-o-Carborans¹⁸⁾ zeigt, daß die intensive Bande bei 1230 cm^{-1} der BN -Schwingung zuzuordnen ist. Erwartungsgemäß ist sie damit schwächer als im $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ ($\nu_{\text{BN}} = 1397 \text{ cm}^{-1}$)¹⁹⁾.

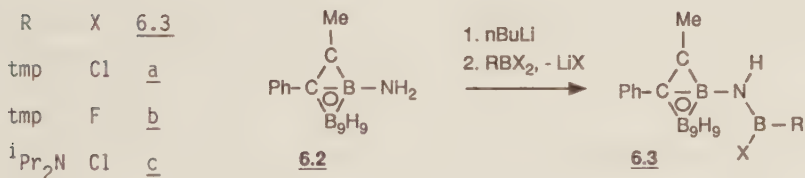
Abb. 6.2: Infrarot-Spektrum von 1-Ph-2-Me-3- $\text{NH}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$, 6.2
(in Nujol, Nujol-Banden subtrahiert).



6.4 Synthese von (Alkylamino)(o-carboran-3-ylamino)halogenboranen 6.3

Primäre Metallamide führen mit Monoaminobordihalogeniden zu Bis(amino)-halogenboranen¹⁹⁾. Wie bereits im Abschnitt 6.3.1 erwähnt, sind Amino-carborane schwache Basen und lassen sich daher leicht lithiieren. Die Umsetzung mit Aminobordihalogeniden sollte zu den Verbindungen 6.3a bis 6.3c führen²⁰⁾, potentielle Vorstufen zur Synthese von Carboran-substituierten Aminoiminoboranen.

(6.3)



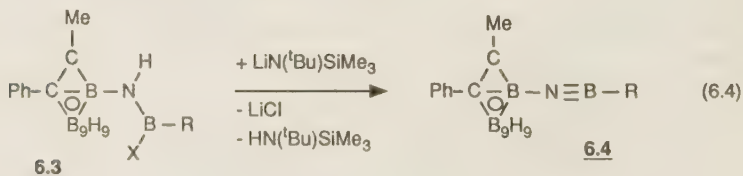
Tetramethylpiperidinobordichlorid reagiert mit dem lithiierten 6.2 auch unter Rückflußbedingungen nicht; der für die Umsetzung notwendige, vierfach koordinierte Übergangszustand am Bor scheint aus sterischen Gründen nicht möglich zu sein. Ähnliche Beobachtungen hat bereits S. Weber²¹⁾ mit räumlich anspruchsvollen Amiden gemacht, fand jedoch in tmp-BF₂ erhöhte Reaktivität.

In der Tat läßt sich 6.3b aus tmp-BF₂ und dem o-Carboran-amid von 6.2 bei RT darstellen. Das ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 24.4$ ppm entspricht einem Bis(amino)fluoroboran²¹⁾. Die ¹¹B-Kernresonanzen des Polyboran-Kerns bleiben im Vergleich mit 6.2 praktisch unverändert, nur sind die Signale schlechter aufgelöst. Die übrigen spektroskopischen Daten stehen mit der angenommenen Struktur im Einklang.

Durch Herabsetzen des sterischen Anspruchs des Amino-Restes im Aminobordichlorid gelang auch die Darstellung der Cl-substituierten Aminoiminoboran-Vorstufe 6.3c. Doch hatte das $i\text{Pr}_2\text{NBCl}_2$ erst nach zweistündigem Kochen unter Rückfluß in Hexan vollständig abgereagiert. Durch die verschärften Reaktionsbedingungen entstanden ca. 20% nicht identifizierte Nebenprodukte, die durch Kristallisation nicht abgetrennt werden konnten. Das längere Einwirken starker Basen kann zum teilweisen Abbau des o-Carboran-Gerüsts führen²²⁾, auf den im Abschnitt 6.5 näher eingegangen wird.

6.5 Versuche zur Synthese von (Alkylamino)(o-carboran-3-ylimino)boranen

Mit den Bis(amino)borhalogeniden 6.3b und 6.3c standen zwei Systeme zur Verfügung, durch baseninduzierte HX-Abspaltung carboran-substituierte Aminoiminoborane 6.4 darzustellen. Lithium-tert-butyl(trimethylsilyl)amid als Dehydrohalogenierungsreagenz hat sich nach bisherigen Ergebnissen besonders bewährt^{3,23)}.

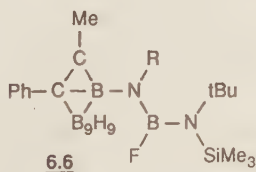
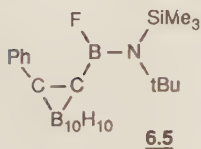


Bei der Umsetzung (6.4) wird nach 27 h Rühren bei RT keine HF-Abspaltung gefunden. Möglicherweise ist die Base $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ zu sperrig, um einen Angriff zu erlauben. Die im Vergleich zur B-Cl-Bindung stabilere B-F-Bindung ist ein zusätzlich erschwerender Faktor²⁴⁾.

Die Dehydrochlorierung aus dem Bis(amino)chloroboran 6.3c mit der Base $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ führt zu ca. 20% zu dem Iminoboran 6.4c. Das IR-Spektrum der Produktmischung läßt eindeutig die charakteristische Bande der ^{11}BN -Valenzschwingung bei 1937 cm^{-1} mit der Schulter der ^{10}B -Isotopenschwingung erkennen.

Wie schon bei der Synthese der Bis(amino)borhalogenide 6.3 in Abschnitt 6.4 beschrieben, konkurriert die Abbau-Reaktion des Carboran-Gerüsts²²⁾ durch die Metallamide als starke Basen mit der gewünschten HX-Abspaltung. Bereits 1963 wurde gefunden, daß beispielsweise das wesentlich weniger basische Piperidin bei 20°C o-Carboran zu dem Dodecahydro-7,8-dicarba-nido-undecaborat(1-)-Ion abbaut^{25,26)}.

Die Isolierung eines carboran-substituiereten Iminoborans in befriedigenden Ausbeuten gelänge daher nur, wenn die baseninduzierte HX-Eliminierung wesentlich schneller abliefе. Da sich aber die Bildung von Nebenprodukten auf diesem Weg wahrscheinlich nicht vermeiden läßt, halte ich es für sinnvoller, die Verbindungen 6.5 und 6.6 darzustellen, um anschließend die Me_3SiF -Abspaltung zu induzieren. Diese Methode der Vakuum-Pyrolyse von (Trimethylsilylamino)borhalogeniden ist schon vielfach bei der Synthese von Imino-²⁷⁾ und Aminoimino-boranen^{3,21)} angewandt worden.



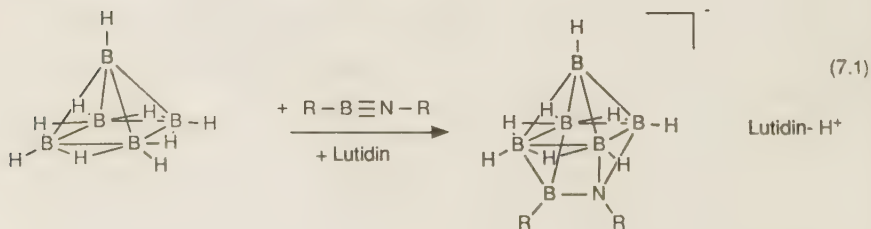
7. Reaktionen von Aminoiminoborane 1 mit höheren Borwasserstoffen

7.1 Einleitung

Die Umsetzung von Polyboranen mit Alkinen bieten den einfachsten Weg zu Carboranen¹⁾. Die BN-Einheit in Iminoborane ist isoelektronisch mit der CC-Dreifachbindung, weshalb die Reaktivität von Aminoiminoborane gegenüber höheren Boranen von Interesse ist.

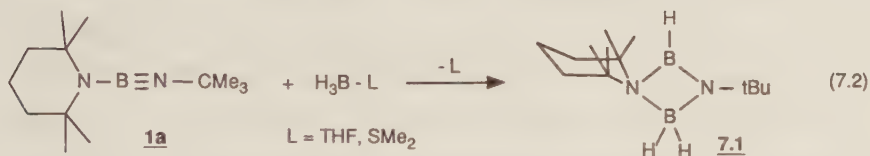
So versuchte vor ca. 20 Jahren N.N.Greenwood bei erhöhter Temperatur Decaboran(14) mit Borazinen (entsprechen dem Trimeren eines Iminoborane) zur Reaktion zu bringen²⁾. Allerdings entstand dabei kein dem Carboran $B_{10}C_2H_{10}R_2$ analoges $B_{11}NH_{10}R_2$.

Erfolgreicher waren Untersuchungen von P.Paetzold et al., die Azaarachno-heptaborane aus Pentaboran(9) und Iminoborane unter Basenkatalyse nach (7.1) erhielten³⁾.



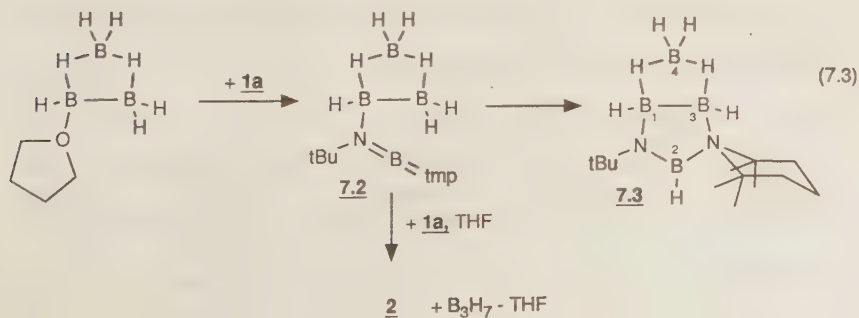
7.2 Umsetzung von 1a mit B_3H_7 -THF

Die Hydroborierung des Iminoborans 1a mit BH_3 -THF oder BH_3 -SMe₂ ist in den letzten Jahren des öfteren untersucht worden⁴⁻⁷⁾, wobei sich neben mehreren Nebenprodukten die cyclische Verbindung 7.1 als Hydroborierungsprodukt bildet.



Im B_3H_7 -THF wird die Boran-Einheit ebenfalls durch ein Donor-Molekül stabilisiert. Ähnlich wie in BH_3 -L-Addukten sind Triboran(7)-Addukte durch Verdrängungsreaktionen einer schwächer gebundenen Lewis-Base L durch eine stärkere Base L' zugänglich⁸⁾. So entstehen beispielsweise aus B_3H_7 -THF und Amin die entsprechenden Amin-Addukte⁹⁾.

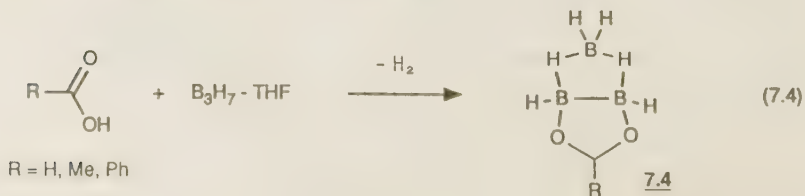
Bei 0°C führt die Umsetzung von B_3H_7 -THF mit dem Aminoiminoboran 1a zum Addukt 7.2, wobei der nucleophile Iminostickstoff in 1a an das acide Zentrum des Triboran(7) koordiniert. 7.2 reagiert intramolekular unter Hydroborierung weiter zu dem Bicyclus 7.3, bzw. in einer Konkurrenzreaktion mit einem weiteren Molekül 1a zum Diazadiboretidin 2 und B_3H_7 -THF. Eine Spaltung der B_3 -Einheit, z. B. unter BH_3 -L-Eliminierung, tritt nicht ein, wie es bei stärkeren Lewis-Basen als 1a beobachtet wird¹⁰⁾.



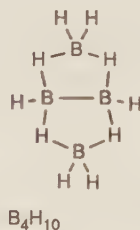
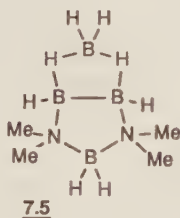
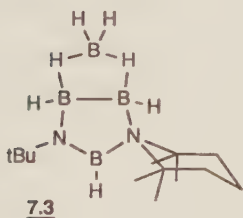
Obwohl das $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$ 1a sehr langsam (4 h) und in großer Verdünnung zu B_3H_7 -THF zugefügt wurde, reagierte 1a zu 60% zum Dimeren 2 ab. Ein Herabsetzen der Reaktionstemperatur auf -40°C bewirkt, daß die beiden Edukte unverändert nebeneinander vorliegen. Bei RT tritt als weitere Nebenreaktion Etherspaltung auf, so daß eine Reaktionstemperatur von 0°C für die Umsetzung nach Gleichung (7.3) notwendig ist.

Die Bildung von 2 läßt sich nicht unterdrücken, da 7.2 nicht sofort zu 7.3 weiterreagiert und daher ^{11}B -spektroskopisch (-14.3 und -18.0 im integralen Verhältnis 2:1) nachgewiesen werden kann. Durch die Koordination des freien Elektronenpaares des Imino-Stickstoffs an das B_3H_7 -Molekül wird die Elektrophilie des Bor-Atoms in 1a erhöht, so daß dieses entweder intermolekular mit einem zweiten Molekül 1a oder intramolekular mit einem Hydrid-Wasserstoff-Atom weiterreagieren kann. Die hohe Bildungsrate von 2 läßt sich durch den schwachen hydroborierenden Charakter von B_3H_7 -Addukten erklären, was auch in der größeren Lewis-Acidität von B_3H_7 im Vergleich zu BH_3 zum Ausdruck kommt¹¹⁾. Nach der Hydrid-Übertragung kann das zweite nucleophile Zentrum im koordinierten 1a, der tmp-Stickstoff, am zweiten Bor-Atom der B_3 -Einheit angreifen, womit der Bicyclus 7.3 resultiert.

Eine vergleichbare Reaktion wurde von B.Brellocks beschrieben¹²⁾. Danach liefert die Umsetzung von B_3H_7 -THF mit Carbonsäuren den Bicyclus 7.4. Im Gegensatz zu (7.3) bildet das abgespaltene Hydrid-Ion mit dem Proton der Säure elementaren Wasserstoff.



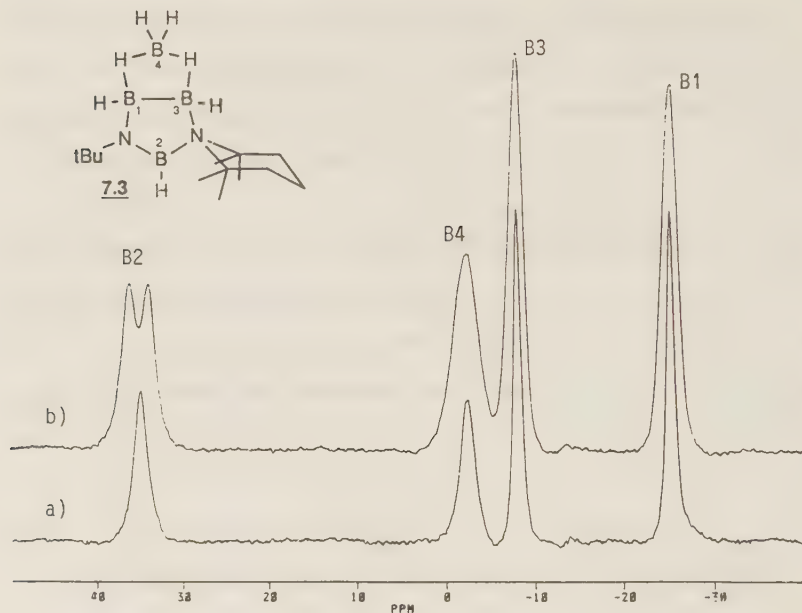
Die Gruppe um D.F.Gaines beschäftigt sich mit der Synthese von Boran-Clustern mit Elementen der 5.Hauptgruppe, die terminale, verbrückende oder Cluster-Positionen einnehmen können¹³⁾. Kürzlich erhielten sie ein Bis(μ -dimethylamino)tetraboran(10) 7.5¹⁴⁾ in 10proz. Ausbeute aus Bis-(dimethylamino)borbromid und $(\text{Me}_4\text{N})\text{B}_3\text{H}_8$. Wie 7.3 leitet sich auch 7.5 strukturell vom Tetraboran(10) ab durch den Ersatz von zwei Wasserstoff-Brücken im B_4H_{10} durch Amino-Gruppen. Da im Aminoiminoboran-Addukt 7.3 der Imino-Stickstoff ein Elektron mehr als der Amino-Stickstoff (4 statt 3) dem Cluster zur Verfügung stellt, das B2-Atom jedoch von einem statt von zwei Wasserstoffen substituiert ist, bleibt die elektronische und damit auch strukturelle Verwandtschaft zum B_4H_{10} erhalten.



7.2.1 NMR-Spektroskopie und Struktur von 7.3

Das ^{11}B -NMR-Spektrum (Abb. 7.1) des Bicyclus 7.3 zeigt die gemäß Strukturvorschlag erwarteten 4 Signale (Integral 1:1:1:1). Die ^{11}B -Kernresonanz bei 35.1 ppm ist dem Bor-Atom (B2) der ursprünglichen Iminoboran-Einheit zuzuordnen. Dieses ist damit um ca. 7 ppm stärker entschirmt als im vergleichbaren BH_3 -Addukt 7.1¹⁾. Das freie Elektronenpaar am

Abb. 7.1: ^{11}B -NMR-Spektren von 7.3: a) ^1H -entkoppelt; b) ^1H -gekoppelt



t Butylamino-Stickstoff dient somit vor allem zur elektronischen Absättigung der B_3 -Einheit (stärkere Lewis-Säure als BH_3). B1 wird dadurch um 16 ppm besser abgeschirmt als B3, an das der Ammonium-Stickstoff des tmp's koordiniert.

In Tabelle 7.1 sind die ^{11}B -NMR-Daten einiger vergleichbarer $\text{B}_3\text{H}_6\text{-LL}'$ -Addukte zusammengestellt, um den Strukturvorschlag von 7.3 zu stützen. Wie in den anderen $\text{B}_3\text{H}_6\text{LL}'$ -Addukten ist die Halbhöhenbreite des B4-Signals mit 120 Hz größer als die von B1 bzw. B3.

Im ^1H -gekoppelten Spektrum spaltet nur das Tieffeldsignal bei 35.1 ppm zu einem Dublett auf, wogegen sich die übrigen Resonanzlinien lediglich verbreitern. Durch Aufschärfen der Signale mittels einer Gauß-Funktion

Tabelle 7.1: ^{11}B -NMR-Daten einiger $\text{B}_3\text{H}_6\text{LL}'$ -Addukte ($h/2$ in Klammern;
Numerierung der B_3 -Einheit wie in 7.3 in (7.3))

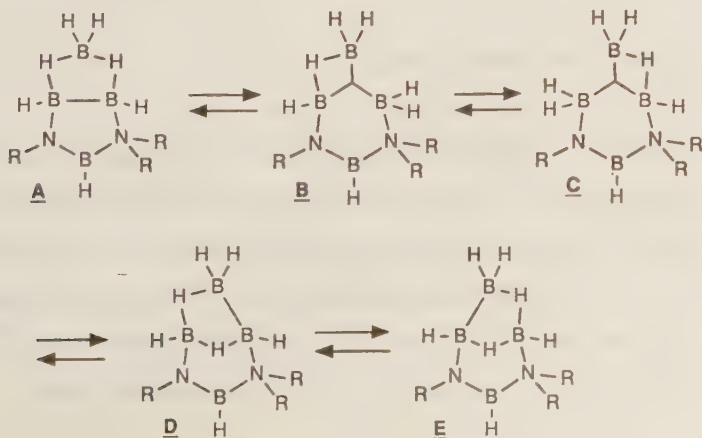
L	L'	B1	B3	B4
$^t\text{BuNH-BH-tmp}$	<u>7.3</u>	-25.7 (70)	-9.6 (70)	-2.7 (120) ^{a,c)}
$\text{Me}_2\text{N-BH}_2\text{-NMe}_2$	<u>7.5</u> ¹⁴⁾	-7.5	-7.5	-9.8 ^{b)}
NMe_3	NMe_3 15)	-15.8	-15.8	-9.7
O-CH-O	<u>7.4</u> ¹²⁾	-7.2 (50)	-7.2 (50)	-4.7 (70) ^{c)}

a) B2: 35.1 (120); $^1\text{J}(\text{BH})$: 140 Hz. b) B2: 6.0; $^1\text{J}(\text{BH})$: 107 Hz.

c) $\text{LM} = \text{CDCl}_3$.

wird für das B4-Atom eine "Triplett"-Struktur eines zu erwartenden Septetts erkennbar, d. h., die äußeren Linien sind nicht aufgelöst. Weder eine Tieftemperatur- (-35°C , Linienverbreiterung) noch eine Hochtemperatur-Messung (65°C) bringen zusätzliche Informationen.

Somit folgt, daß die drei Bor-Atome der B_3H_6 -Einheit mit sechs Wasserstoffen koppeln. Die Dynamik von 7.3 läßt sich durch eine Reihe von Strukturen beschreiben, die sicherlich unterschiedliche Energieinhalte aufweisen und damit verschiedenen Beitrag zur tatsächlichen Struktur leisten:



Weshalb B_3H_6 -Derivate im Gegensatz zum Tetraboran(10) trotz sehr ähnlicher Molekülstruktur dynamisches Verhalten zeigen, ist nur schwer erklärbar. Eine Ursache könnten die geringeren Aktivierungsbarrieren zwischen den Strukturen A, B und C sein¹⁶⁾. Unwahrscheinlicher sind die energiereicheren Strukturen D und E.

Im 1H -NMR-Spektrum sind die borgebundenen Protonen nicht beobachtbar. Bei ^{11}B -Entkopplung erscheint ein zusätzliches Signal bei 2.14 ppm, welches dem Proton am B2-Atom zuzuordnen ist.

Die außergewöhnlich starke Entschirmung von C1,5 (64.3 und 63.0 ppm) im ^{13}C -NMR-Spektrum ist ein sicheres Indiz für die Ringbildung. Verglichen mit dem BH_3 -Addukt 7.1⁴⁾ sind die Signale für diese C-Atome um etwa 7 ppm und gegenüber acyclischen Diborylaminen⁵⁾ um ca. 12 ppm entschirmt. Wegen der Tetrakoordination des Stickstoffs steht der tmp-Ring senkrecht zum B_3N_2 -Ring.

Die Aufspaltung der tmp-Methyl-Gruppen im 1H -NMR-Spektrum in drei Resonanzlinien im Verhältnis 2:1:1 und im ^{13}C -NMR-Spektrum in vier im Verhältnis 1:1:1:1 wird durch die starre Tetraboran(10)-analoge "butterfly"-Molekülstruktur verursacht, welche die Symmetrie erniedrigt.

7.2.2 Infrarot-Spektrum von 7.3

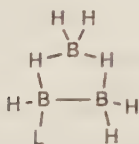
Der Bereich für BH-Valenzschwingungen ist im IR-Spektrum von 7.3 besonders interessant (Abb. 7.2). Die beiden starken Banden bei 2507 und 2451 cm^{-1} sind typisch für die Triboran-Einheit^{13,17)}. Die intensitätschwächere BH-Streckschwingung bei 2571 cm^{-1} kann durch Vergleich mit 7.1⁴⁾ der B2-H-Bindung zugeordnet werden. Die breiteren Banden bei 2297 und 2008 cm^{-1} werden durch die BH-Brückenbindungen erzeugt.

Abb. 7.2: Ausschnitt aus
dem IR-Spektrum von 7.3
(Nujol/Hostaflon)



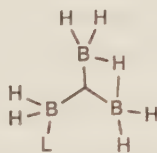
7.2.3 Kristallstrukturanalyse des (μ -Amino)(μ -imino)tetraborans(8) 7.3

Nach den Lipscomb'schen Regeln¹⁸⁾ sind für B_3H_7 -L-Verbindungen folgende styx-Valenztautomere denkbar:



styx

2013



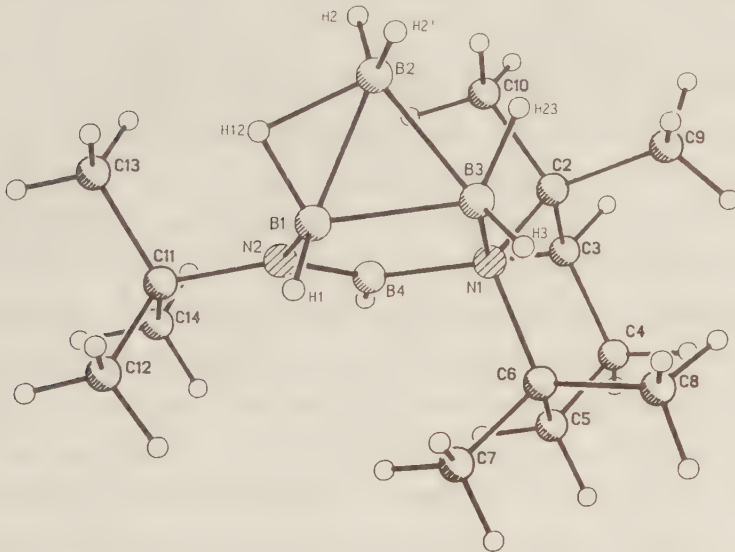
1104

Das $B_3H_8^-$ -Anion¹⁹⁾ liegt im Kristall in der 2013-Topologie vor. In Lösung zeigt das Anion jedoch dynamisches Verhalten, da alle 8 Wasserstoffe zyklisch austauschen können²⁰⁾. Neutralverbindungen vom Typ B_3H_7 -L unterliegen wie 7.3 in Lösung ebenfalls (mit wenigen Ausnahmen, z.B. $L = CO$ ²¹⁾) der Fluktuation.

Strukturanalysen solcher Systeme liegen bisher nur von $B_3H_7-NH_3$ ²²⁾, B_3H_7-CO ²³⁾ und dem anionischen $B_3H_7-NCS^-$ ²⁴⁾ vor. Die beiden N-substituierten Triborane nehmen im Festkörper eine Struktur ein, die zwischen den styx-Isomeren 1104 und 2013 liegen. Ein Wasserstoff-Atom, welches an das Bor-Atom gebunden ist, das auch den Liganden trägt, zeigt nur schwache Wechselwirkungen mit einem zweiten Bor-Atom, so daß die Forderung der 2013-styx-Form mit 2 Brücken-Wasserstoffen nicht erfüllt ist. Dagegen kommt dem CO-Addukt an B_3H_7 im Kristallgitter ²³⁾ eindeutig die 1104-Struktur zu. Auch in Lösung liegt dieses Molekül als 1104-Isomeres vor, da das ^{11}B -NMR-Spektrum statisches Verhalten zeigt ²¹⁾.

Die Röntgenstrukturanalyse von 7.3 sollte klären, welches Topomere in diesem Bicyclus vorliegt. 7.3 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbca (Nr. 61), mit 8 Molekülen in der Elementarzelle. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes (56°C) wurde die Datensammlung bei -80°C durchgeführt. Die Tabelle 7.2 enthält die wichtigsten Bindungslängen und -winkel.

Wie Abb. 7.3 zeigt, nimmt H12 typischerweise eine sehr unsymmetrische Brückenposition ein (B1-H12 124.2, B2-H12 139.8 pm) ^{17,22)}. Der lange B2-H23-Abstand von 170.1 pm belegt nur schwache Bindungs-Wechselwirkungen von H23 zum B2-Atom, so daß keine reine 2013-Topologie mehr vorliegt. Der Diederwinkel H12-B1-B3-H23 von 5.3° schließt auch das 1104-Isomere aus, so daß für die Beschreibung von 7.3 im Festkörper eine Zwischenstellung der beiden erwähnten styx-Formen gewählt wird. Damit weist 7.3 große elektronische und strukturelle Gemeinsamkeiten mit dem $B_3H_7-NH_3$ -Addukt auf ²²⁾. In beiden Molekülen ist auch die H-verbrückte B-B-Bindung die kürzeste (in 7.3 mit 175.6 pm). Die zwei weiteren B-B-Abstände sind um 4 pm länger (B1-B3 184.4 pm, B2-B3 184.2 pm) als die

Abb. 7.3: ORTEP-Plot des (μ -Amino)(μ -imino)tetraborans(8) 7.3Tabelle 7.2: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) von 7.3
(Numerierung wie in Abb. 7.3)

Bindungslängen

B1-B2	175.6(4)	N2-B4	136.6(3)	B2-H12	139.8(35)
B2-B3	184.4(4)	B1-H1	120.1(35)	B3-H3	111.5(37)
B1-B3	184.2(4)	B1-H12	124.1(36)	B3-H23	117.0(35)
N1-B3	163.8(3)	B2-H2	119.0(34)	B4-H4	108.4(35)
N1-B4	155.8(3)	B2-H2'	121.3(33)	B2-H23	170.1(36)
N2-B1	153.0(4)				

Bindungswinkel

B1-B2-B3	61.5(2)	B1-B3-N1	101.1(2)	N2-B1-B2	116.4(2)
B2-B3-B1	56.9(2)	B3-N1-B4	104.7(2)	N1-B3-B2	126.5(2)
B3-B1-B2	61.6(2)	N1-B4-N2	116.4(2)	B1-H12-B2	84.4(22)
N2-B1-B3	101.3(2)	B4-N2-B1	114.5(2)		

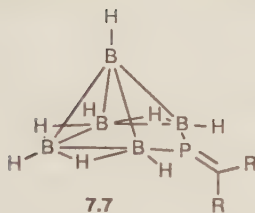
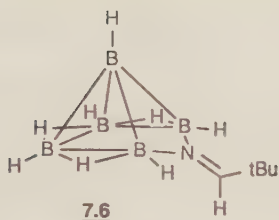
entsprechenden im $B_3H_7-NH_3$; wahrscheinlich wird die Dehnung durch die ankondensierte N1-B2-N2-Einheit des ursprünglichen Aminoiminoborans 1a verursacht.

Die Geometrie des B_3N_2 -Fünfringes zeichnet sich durch annähernde Planarität aus, weshalb auch die ideale Pentagon-Ringinnenwinkelsumme (540°) mit 538.1° fast erreicht wird. Am meisten geben die N1-B3-B1- und B3-B1-N2-Winkel der Ringspannung nach. Die durch N1-B4-N2 aufgespannte Ebene ist gegen den B_3 -Ring um 65.9° geneigt.

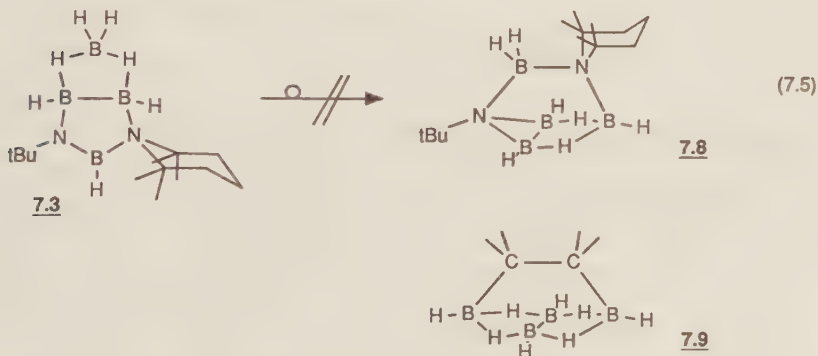
Die vier BN-Abstände in 7.3 unterscheiden sich signifikant. Wie zu erwarten, ist die BN-Bindung des tBu -Stickstoffs zu B1 mit 153.0 pm kürzer, die des tmp-N-Atoms zu B3 mit 163.8 pm länger als die im B_3H_7 -Ammoniak-Addukt (158 pm). Noch größer ist der Unterschied bei den Abständen der verschiedenen koordinierten Stickstoffe N2 und N1 zu B4 mit 136.6 und 155.8 pm, wobei ersterer einer Doppel- und der zweite einer Einfachbindung entspricht.

7.2.4 Versuch zur Umlagerung von 7.3

Unseres Wissens handelt es sich bei dem Bicyclus 7.3 um das zweite μ -Imino-Polyboran. Vom ersten Vertreter dieser Heteroatom-Polyboran-Cluster, dem brückensubstituierten Imino-Pentaboran 7.6²⁵⁾, wurden zwar die ^{11}B -spektroskopischen Daten beschrieben, jedoch keine Synthese. Das Phosphor-Analoge 7.7 wurde bereits 1985 dargestellt²⁶⁾, wobei die NMR-Verschiebungen einen vierfachkoordinierten Phosphor nahelegen. 7.7 entspricht somit einem Phospha-nido-hexaboran.



Zurückzuführen sind diese Ergebnisse auf die Tatsache, daß der Stickstoff gegenüber seinem höheren Homologen, oder allgemein elektro-negativere Elemente, niederere Koordinationszahlen bevorzugen. Eine weitere Bestätigung dieser Regel erfährt man durch 7.3, welches sich auch bei thermischer Belastung (Rückflußkochen in Hexan) nicht in einer weiteren Hydroborierungsreaktion der $t\text{BuN-B2}$ -Bindung in den Cluster 7.8 umlagert. ^{11}B -NMR-spektroskopisch wird u.a. die Bildung des BH_3 -Imino-boran-Adduktes 7.1 und tmpBH_2 beobachtet.

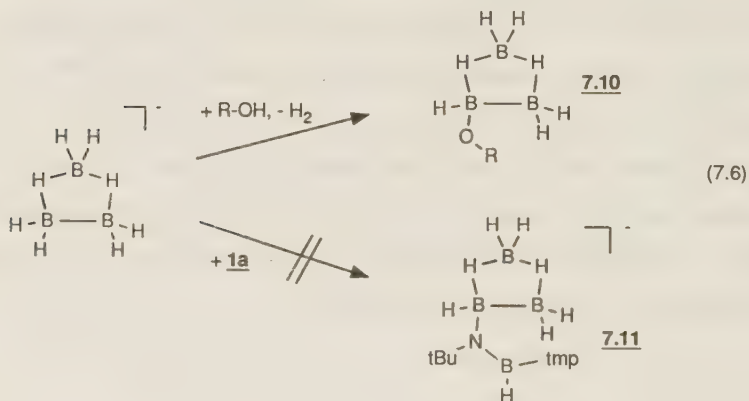


Das hypothetische μ -Amino-azapentaboran 7.8 ist von Interesse, da es zu dem Reaktionsprodukt aus Alkenen und Tetraboran(10), dem Dimethylen-tetraboran 7.9²⁷⁾, isoelektronisch ist.

Möglicherweise ließe sich die Umlagerung von 7.3 durch eine Lewis-Säure (Hydrid-Abstraktion) induzieren, so daß der nucleophile Angriff des $t\text{Bu}$ -Stickstoffs am B4-Atom erleichtert würde.

7.3 Umsetzung von 1a mit $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{B}_3\text{H}_8$

Carbonsäuren und Alkohole reagieren bereitwillig mit Octahydridotriborat unter Wasserstoff-Entwicklung zu den Verbindungen 7.10¹²⁾. Ketone unterliegen ohne gleichzeitiger Lewis-Säure-Einwirkung keiner Hydroborierung an der Carbonylfunktion.



Auch bei homogener Reaktionsführung in CH_2Cl_2 findet keine Umsetzung des Iminoborans 1a mit dem Anion B_3H_8^- statt. Dies bestätigt bisherige Untersuchungen²⁸⁾, wonach die Reaktivität von 1a durch den nucleophilen Imino-Stickstoff bestimmt wird und die Elektrophilie des Bors, trotz berechneter elektropositiver Nettoladung, zu gering ist, um in ersten Reaktionsschritt ein Hydrid-Ion zu abstrahieren.

Die Zugabe einer Lewis-Säure würde durch Ausbildung eines Borinium-Ions die Elektrophilie von 1a erhöhen und könnte so möglicherweise zu dem System 7.11 führen.

7.4 Umsetzung von 1a mit B_5H_9

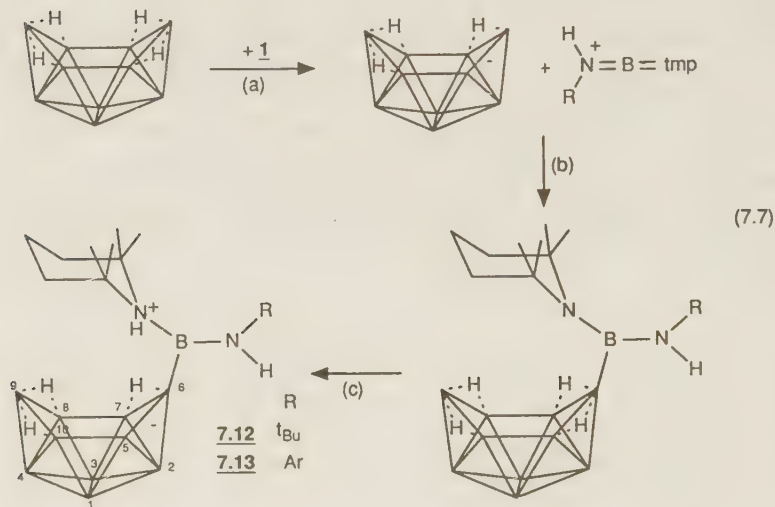
Wie mit Iminoboranen³⁾ ist auch mit dem Aminoiminoboran 1a ohne Basenzugabe keine Umsetzung mit dem Pentaboran(9) festzustellen. Beide basische Zentren in 1a sind nicht in der Lage, einen Brücken-Wasserstoff aus B_5H_9 zu entfernen, um so die Reaktion einzuleiten. Beim Decaboran(14) (s. nächsten Abschnitt) ist dies möglich, da dessen Brückenwasserstoffe wesentlich acider sind²⁹⁾ als die im Pentaboran(9) (die Brönsted-Säurestärke von Polyboranen nimmt mit der Größe des Borgerüsts zu).

7.5 Umsetzungen von Aminoiminoboranen 1 mit $B_{10}H_{14}$

Die Chemie ikosaedrischer Carborane, insbesondere die des 1,2-Dicarbocloso-dodecaborans(12), wird seit über 30 Jahren intensiv untersucht¹⁾. Neben ihrer großen chemischen und thermischen Stabilität spielt dabei auch ihre einfache Zugänglichkeit eine Rolle. Die gebräuchlichste Darstellungsmethode ist die Reaktion von Decaboran(10) mit Alkinen unter Basenkatalyse (MeCN oder Me_2S) zu den o-Dicarbocloso-dodecaboranen.

Nicht nur der eingangs des Kapitels erwähnte Versuch, aus $B_{10}H_{14}$ und Borazin²⁾ Aza-closo-dodecaborane(12) $B_{11}NH_{10}R_2$ zu synthetisieren schlug fehl, sondern auch die in der Arbeitsgruppe von P. Paetzold²⁾ durchgeführten Umsetzungen von $B_{10}H_{14}$ und Iminoboranen des Typs $R-B=N-R'$. Sie führte zur katalytischen Dimerisierung der Iminoborane.

Die in dieser Arbeit untersuchten Aminoiminoborane 1a und 1b reagieren mit Decaboran(14) nicht zu den entsprechenden closo-Verbindungen, sondern zu den am B(6) substituierten $B_{10}H_{13}^-$ -Derivaten 7.12 und 7.13.



Eine Säure-Base-Reaktion (7.7a) leitet die obige Sequenz ein, Folge des aciden Brücken-Wasserstoffs im Decaboran(14)²⁹⁾. Mit 1a bildet sich dabei das Bis(amino)bor(1+)-Kation $tmp = B=N(H)CMe_3^+$, welches bereits früher auf anderem Weg erhalten wurde⁴⁾. Dieses Borinium-Ion ist aufgrund seines stark ungesättigten Charakters ausgesprochen reaktiv und bildet mit Nucleophil $B_{10}H_{13}^-$ eine Zwischenstufe, in der die $tmp(tBuNH)B$ -Einheit terminal an das B(6)-Atom des Decaboran-Gerüsts gebunden ist. Den abschließenden Schritt bildet die Abstraktion eines weiteren Brückenwasserstoffs vom basischeren tmp -Stickstoff, so daß das in Hexan schlecht, in CH_2Cl_2 aber gut lösliche 1,3-dipolare Salz 7.12 entsteht.

Mit dem reaktionsträgeren Aminoiminoboran 1b wird die analoge Reaktion beobachtet, doch ist die Löslichkeit des Produktes 7.13 schlecht, die Beobachtung der NMR-Spektren daher erschwert. Mit Dimethylformamid wurde aber ein geeignetes Solvens gefunden.

Überraschenderweise wird aus 7.12 kein Tetramethylpiperidin eliminiert. Es liegt ein Strukturelement vor, das dem Bor-Kationtyp mit der Koordinationszahl 3 entspricht, die erst 1984 eindeutig charakterisiert wurden^{30,31}). Solche Systeme sind gewöhnlich schwer faßbar, zumal sie als Zwischenstufe bei der protolytischen Spaltung der BN-Bindung formuliert werden³²).

Außerdem stellt sich die Frage, weshalb B(11) nicht Baustein eines B_{11} -Clusters wird. Eine qualitative Erklärung wäre in der guten elektronischen Absättigung des ehemaligen Iminoboran-Bor-Atoms zu sehen, die durch die π -Rückbindung des tBu -Amino-Stickstoffs bewirkt wird und B(11) die Ausbildung eines Elektronenoktetts erlaubt.

Da aus $B_{10}H_{14}$ von beiden basischen Zentren in 1a je ein Proton abgezogen wird, kann 7.12 formal als ein $B_{10}H_{12}^{2-}$ -System betrachtet werden. Freies $B_{10}H_{12}^{2-}$ ist nur mittels sehr starker Basen (z.B. NaH) aus $B_{10}H_{14}$ zugänglich³³), und wird häufig durch Komplexbildung an Übergangsmetalle stabilisiert^{35,36}). Die Abstraktion eines zweiten Protons, wie es in der obigen Gleichung (7.7c) gezeigt wird, ist nur möglich, da zuvor eine neutrale Spezies durchlaufen wird. Ich halte es daher für sinnvoller, 7.12 und 7.13 als $B_{10}H_{13}^{-}$ -Derivate anzusehen, in denen der 6-terminale Wasserstoff gegen eine $(tmpH)(RNH)B^{+}$ -Einheit substituiert ist.

Wenn man bei der Beschreibung dieser Systeme mittels Wade'scher Regeln³⁴⁾ B₁₁ zu den Gerüstatomen zählt, muß man diese als arachno-Undecaborane formulieren. Die Geometrie eines solchen B₁₁-Körpers, formal einem B₁₁H₁₆⁻ entsprechend, läßt sich aus der Struktur des B₁₀H₁₄ ableiten, dessen H₆ gegen eine BH₃⁻-Einheit ersetzt ist. Solche Systeme sind bisher unbekannt; einige wenige Beispiele gibt es für Metallaborane (H₆ wird durch FeCp(CO)₃ ersetzt)^{35,37)}. Außer dieser arachno-Topologie gibt es noch zwei weitere, in denen das 11. Gerüstatom eine Brücken-Position einnimmt³⁸⁾.

7.5.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung von 7.12 und 7.13

In Tabelle 7.3 sind die ¹¹B-chemischen Verschiebungen der Verbindungen 7.12 und 7.13 anderen B₁₀H₁₃⁻-Derivaten gegenübergestellt. Da die Signalmuster gute Übereinstimmung zeigen, vor allem mit Et₃NH(6-PhCH₂-B₁₀H₁₂), kann von einer vergleichbaren Geometrie und Ladungsverteilung im B₁₀-Körper ausgegangen werden.

Wegen ihrer Ähnlichkeit (nur die Linienbreiten sind im ¹¹B-NMR-Spektrum von 7.13 wegen der veränderten Molmasse größer), werden im Folgenden die NMR-Spektren von 7.12 (s. Abb. 7.3) diskutiert. Das Auftreten von nur 2 Signalen zwischen 10 und -10 ppm täuscht eine höhere Symmetrie vor, da für B₁, B₃, B_{5,7}, B_{8,10} und B₉ fünf Absorptionen zu erwarten sind. Auch durch Aufschärfen des ¹¹B-Spektrums mittels einer Gauß-Funktion schält sich nur eine weitere Resonanz bei 1.7 ppm heraus. Das integrale Verhältnis, von niederen Frequenzen ausgehend, beträgt dann 3:1:3. Durch die Signalüberlagerung ist keine sichere Zuordnung und auch keine Aussage möglich, ob die drei Brücken-Wasserstoffe in Lösung fluktuieren⁴⁰⁾.

Tabelle 7.3: ^{11}B -NMR-Daten von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ und $\text{B}_{10}\text{H}_{13}^-$ -Derivaten (in ppm; $^1\text{J}(\text{BH})$ in Klammern)

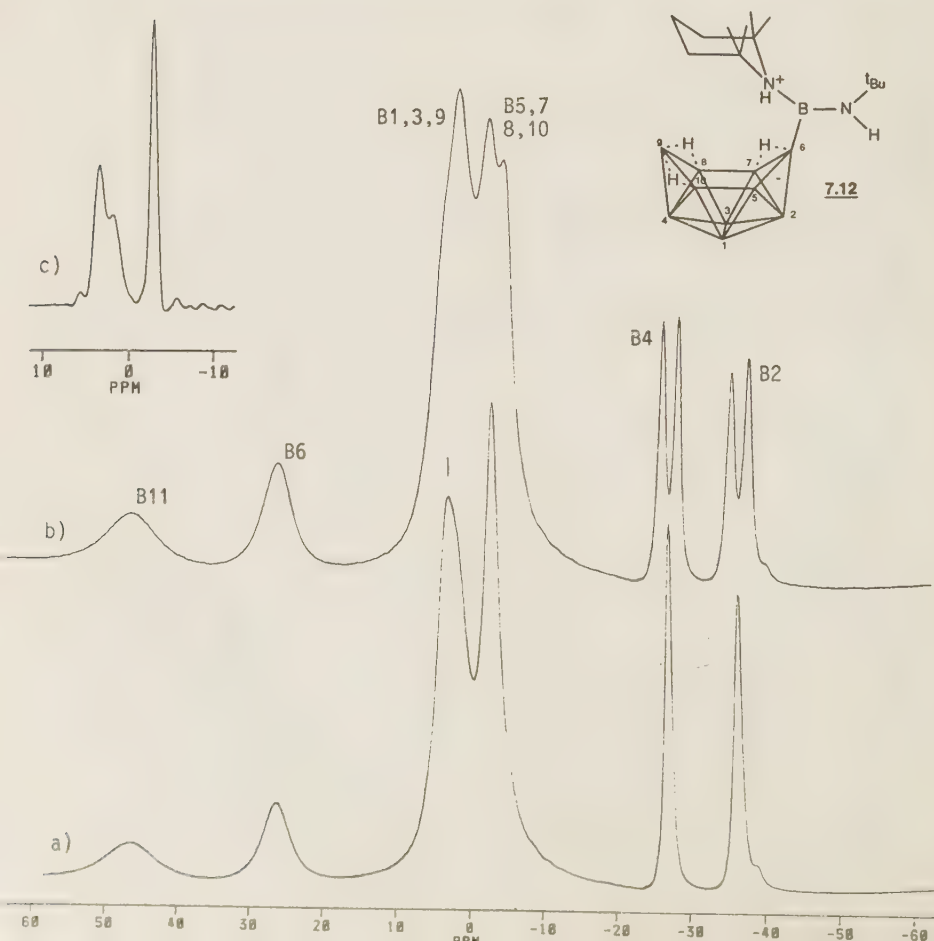
	B 11	B 6	B 9	B 5,7,8,10	B 1,3	B 4	B 2	Integral ^{a)}	LM
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ³²⁾	-	9.7	0.7	11.3	-35.8				
$(\text{B}_{10}\text{H}_{13})(\text{Et}_3\text{NH})$ ³³⁾	-	6.8 (140)	-5.0	2.5 ^{b)} (135)	-35.2 (150)			2:5:1:2	MeCN
$(6\text{-PhCH}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})(\text{Et}_3\text{NH})$ ³³⁾		16.5	8.8	-4.4	-6.5	1.9	-33.8	-35.8	MeCN
<u>7.12</u>	46.3	26.1	3.3 ^{c)} (140)	1.7 ^{c)}	-3.0 ^{c)} (158)	-27.1 (136)	-36.5 (147)	1:1:3:1:3:1:1	CD_2Cl_2
<u>7.13</u>	ca. 50	29	2.9 ^{c)}		-3.5 ^{c)}	-23.5 (140)	-35.4 (137)	1:1:7:1:1	$\text{d}_7\text{-DMF}$

a) Aufzählung erfolgt von Tieffeld nach Hochfeld; b) B 3 absorbiert bei -5.0 ppm;

c) Zuordnung nicht gesichert, siehe Text.

B6 als Substitutionsstelle spaltet im ^1H -gekoppelten Spektrum nicht zu einem Dublett auf und ist aufgrund der herabgesetzten Symmetrie stark verbreitert ($h1/2 = 290 \text{ Hz}$). Der Ersatz von H6 im $\text{B}_{10}\text{H}_{13}^-$ durch einen Benzyl-Rest im $(6\text{-PhCH}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})^-$ bewirkt eine Verschiebung zu tieferem Feld um 10 ppm, der des Benzyl- gegen den $(\text{tmpH})(^t\text{BuNH})\text{B}^+$ -Rest um weitere 10 ppm.

Abb. 7.3: ^{11}B -Spektren von 7.12: a) ^1H -entkoppelt; b) ^1H -gekoppelt; c) Ausschnitt aus dem aufgeschärften ^1H -entkoppelten Spektrum



Noch schlechter abgeschirmt wird B11 ($\delta^{11}\text{B} = 46.3 \text{ ppm}$), dem Bor-Atom des ursprünglichen Iminoborans 1a. Die Halbhöhenbreite von 480 Hz ist auch für ein dreifach koordiniertes Bor relativ hoch, doch typisch für Borenium-Ionen⁴²⁾. Die ^{11}B -Kernresonanz von $((\text{Me}_2\text{N})_2\text{B})_2$ liegt beispielsweise bei 36.6 ppm⁴¹⁾. In Tris(amino)boranen bewirkt die Protonierung eines Stickstoffs nur eine minimale Entschirmung gegenüber dem Edukt (2 - 5 ppm)³²⁾. In 7.12 ist der Effekt wesentlich stärker ausgeprägt, da nur der $^t\text{Butyl}$ -Stickstoff durch eine π -Rückbindung den Elektronendefizit ausgleichen kann.

Den ersten Hinweis, daß das tmp-N-Atom vierfach koordiniert ist, erbrachte das ^1H -NMR-Spektrum, da die tmp-Methyl-Gruppen mit 1.74 und 1.69 ppm entschirmt und in 2 Signale aufgespalten sind (1.59 ppm im $[\text{tmpH}_2]\text{Cl}$ ⁴³⁾). Der an den Amino-Stickstoff gebundene $^t\text{Butyl}$ -Rest absorbiert in dem erwarteten Bereich.

Tabelle 7.4: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 7.12, 7.13 sowie $[\text{tmpH}_2]\text{Cl}$

	$\delta^1\text{H}$						
	H2-4	H6,7	H6',7'	NHR	R		LM
<u>7.12</u>	1.8-1.5	1.74	1.69	4.8	1.17 (^tBu)		CD_2Cl_2
<u>7.13</u>	1.9-1.4	1.82	1.78	3.5	7.05 (H_{ar}) ^{a)}		$\text{d}_7\text{-DMF}$
$[\text{tmpH}_2]\text{Cl}$ ⁴³⁾	1.77		1.59				C_6D_6

a) 3.4 (CHMe_2); 1.24, 0.93 (CHMe_2); $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.8 \text{ Hz}$.

	$\delta^{13}\text{C}$ (LM wie bei $\delta^1\text{H}$)						
	C1,5	C2,4	C6,7	C6',7'	C3	R	
<u>7.12</u>	62.8	38.4	32.3	28.0	16.6	52.0, 32.4 (^tBu)	
<u>7.13</u>	62.5	38.3	32.3	28.7	17.0	31.3, 24.8 (^iPr) ^{b)}	
$[\text{tmpH}_2]\text{Cl}$ ⁴³⁾	58,5	35.5		27.9	16.6		

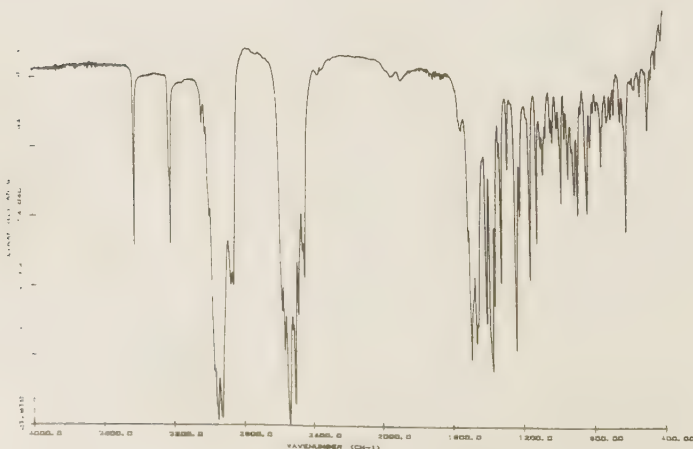
b) 145.6 ($i\text{-C}$), 137.8 ($o\text{-C}$), 127.8 ($p\text{-C}$), 123.7 ($m\text{-C}$).

Ein weiteres Indiz lieferte das ^{13}C -NMR-Spektrum, da C1,5 mit 62.8 ppm bei relativ tiefem Feld absorbieren und damit die getroffene Zuordnung bestätigen. Die tmp-Me-Gruppen spalten wiederum in 2 Signale auf, wobei die Verschiebungsdifferenz von 4.3 ppm auffällig ist.

7.5.2 IR-Spektren von 7.12 und 7.13

In Abb. 7.4, dem IR-Spektrum von 7.12, sind zwei Banden im NH-Valenzschwingungsbereich erkennbar. $\nu\text{NH}^t\text{Bu}$ liegt bei 3416, νNHtmp wird die Bande bei 3211 cm^{-1} zugeordnet. Die entsprechenden Werte für 7.13 betragen 3410 und 3285 cm^{-1} . Intensitätsstarke Banden im Bereich von 2580 bis 2440 cm^{-1} werden durch die BH-Streckschwingungen erzeugt. Von wesentlich geringerer Stärke sind die $\mu\text{-BH}$ -Absorptionen bei 1900 cm^{-1} .

Abb. 7.4: Infrarot-Spektrum von $6-(\text{tmpH})(^t\text{BuNH})\text{B-B}_{10}\text{H}_{12}$ 7.12 als Nujol-Hostaflonsuspension.



7.5.3 Massenspektroskopische Untersuchung

Die Aufnahme eines MS-Spektrums von 7.12 bereitete Schwierigkeiten, da es als "inneres Salz" nur schwer flüchtig ist und daher "verschärfte" Bedingungen gewählt werden mußten (70eV, 10^{-6} Torr, 60°C). Doch unter diesen Bedingungen zersetzt sich 7.12 bereits in kleinere, leichtflüchtigere Bruchstücke. Bei zwei Messungen gelang es, den Molekülpeak M^+ und das Fragment $(M-CH_3)^+$ zu beobachten. Die Isotopenmuster stimmen mit den berechneten überein. Aus den oben genannten Gründen ist eine Interpretation der kleineren Molekülfragmente nicht sinnvoll.

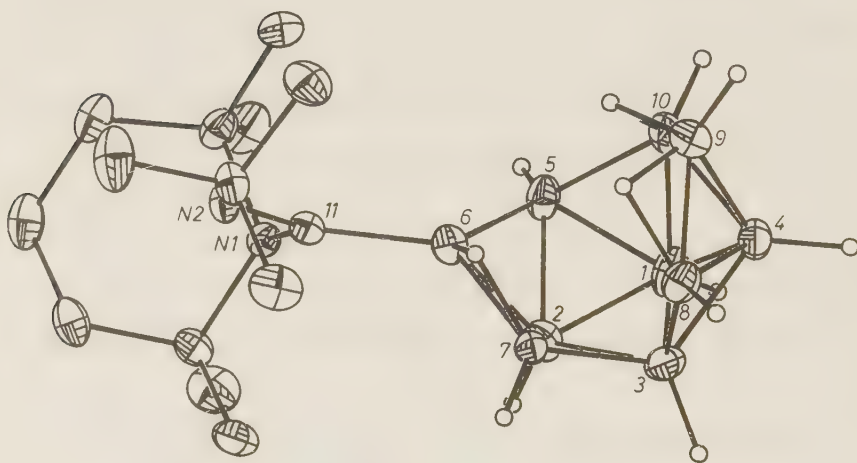
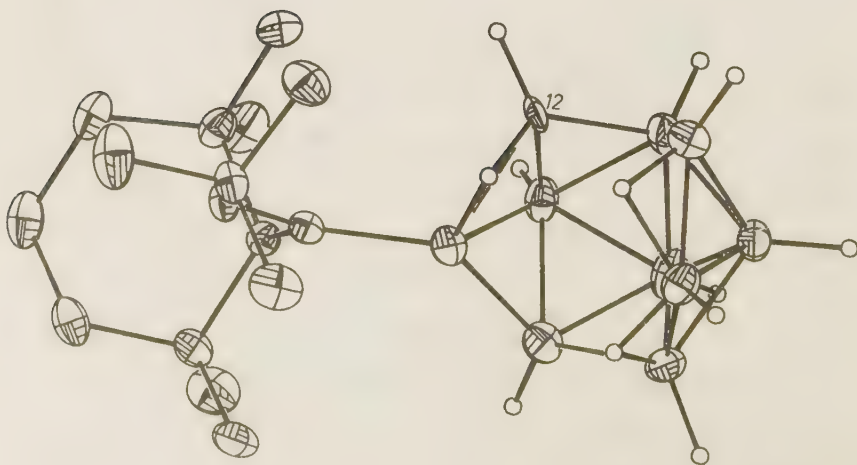
7.5.4 Röntgenstrukturanalyse von 6-(tmpH)(^tBuNH)B-B₁₀H₁₂, 7.12

7.12 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$, mit 2 Molekülen in der Elementarzelle, in gelben Kristallen. Die Strukturanalyse bestätigte die aus den Spektren abgeleitete Konstitution.

Bei zwei voneinander unabhängigen Messungen wurde eine Fehlordnung von 7.12 im Kristall festgestellt. Die Position von B7 ist nur zu 68% besetzt, und die fehlende Elektronendichte (B12) findet sich auf der Fläche, die durch B6, B5, B10 und B9 aufgespannt wird.

Erklärt wird dieses Verhalten durch das Auftreten zweier Spiegelbildisomeren A und B (Abb. 7.5). Die geforderte Symmetrieebene wird durch die Atome CMe₃, N2, B11, B6, B1 und B4 festgelegt. Veranschaulicht wird dies in Abb. 7.6, in der beide Decaboran-Körper A und B in ein Ikosaeder-Gerüst gezeichnet wurden. Ein B₁₀-System läßt sich durch die Wegnahme zweier Ecken des Ikosaeders als Grundkörper ableiten. Das Enantiomer B läßt sich von A durch Drehen um 72° um die B6-B4-Achse

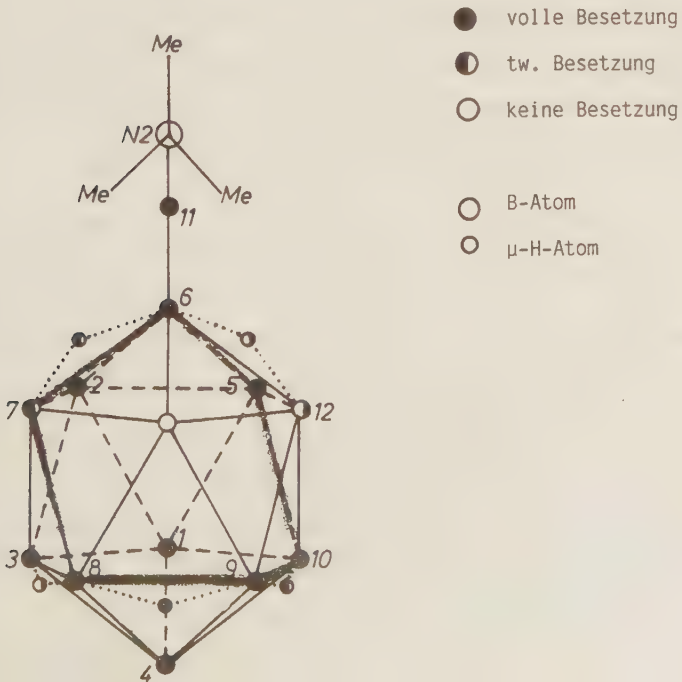
Abb. 7.5: ORTEP-Plots des Enantiomerenpaares A und B von 7.12
 (der Übersichtlichkeit wegen wurden nur die Wasserstoffe
 der Polyboran-Einheit eingezeichnet; die Koordinaten der
 (tmpH)(^tBuNH)B-Einheit sind in beiden Isomeren identisch)

AB

ableiten. Außerdem werden der Brückenwasserstoff H6,7, der die Asymmetrie verursacht, zu H6,12, H3,8 zu H9,10 und B7 zu B12 verändert. Alle anderen Atompositionen bleiben jedoch erhalten. Voraussetzung dafür ist, daß sich die Atomabstände und Bindungswinkel innerhalb des B_{10} -Clusters nicht stark unterscheiden. Die Standardabweichungen der Bindungslängen (Tabelle 7.5) im Decaboran-Gerüst sind nur minimal größer (0.6 pm) als die in der $(tmpH)(^tBuNH)B$ -Einheit (0.4 pm).

Weshalb die Enantiomeren A und B im Kristall nicht statistisch im Verhältnis 50:50% auftreten, sondern im Verhältnis 68:32%, kann nicht erklärt werden. Möglicherweise spielen Packungseffekte eine Rolle.

Abb. 7.6: Darstellung des Enantiomerenpaares A und B innerhalb eines Ikosaeder-Gerüsts (die Öffnung des nido-Körpers A ist zur besseren Orientierung mit breiteren Strichen gezeichnet)



Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7.5 aufgelistet.

Die Werte für das Polyboran-Gerüst haben wie erwartet eine größere Ähnlichkeit mit dem $B_{10}H_{13}^-$ -Ion⁴⁴⁾ als mit dem $B_{10}H_{14}$ -Grundkörper⁴⁵⁾, da die Anzahl und Positionen der Wasserstoff-Brücken die BB-Abstände im Cluster stark beeinflussen. Aus den signifikanten B5-B6- und B7-B8-Bindungslängen ergibt sich die Anordnung der μ -Wasserstoffe (doch deren Positionen konnten bereits während der Verfeinerung lokalisiert werden). Der Abstand B5-B6 beträgt in 7.12 168.8 pm, im $B_{10}H_{13}^-$ 164.8 im $B_{10}H_{14}$ 178.8 pm. Das fehlende μ -Proton bewirkt Bindungsverkürzung. Ebenso typisch ist der Abstand der Bindung B7-B8, die sich zwischen zwei B- μ H-B-Dreizentrenbindungen befindet. Sie ist im Decaboran(14) 197.3 pm, im entsprechenden Anion 203.4 und in 7.12 mit 209.4 pm extrem lang.

Unseres Wissens existiert erst eine Strukturaufklärung eines in 6-Stellung cyclohexyl-substituiereten $B_{10}H_{13}^-$ -Derivates, in welchem analoge Bindungsverhältnisse vorliegen⁴⁶⁾. Im Gegensatz zu 7.12, wo das Brückwasserstoff-Atom der B5-B6-Bindung fehlt, ist hier die der Substitutionsstelle entferntere B8-B9-Bindung nicht H-verbrückt.

Die B- μ H-Abstände liegen im typischen Bereich von 114 bis 135 pm²⁹⁾. Alle 3 Wasserstoff-Brücken sind asymmetrisch angeordnet. Die Bindungslängen von μ H-Atomen zu B6 und B9 sind kleiner als zu den Atomen B7, B8 und B10. Am aussagekräftigsten ist die Bindung B8-H8,9-B9, da dieser μ -Wasserstoff als einziger in beiden Isomeren besetzt ist (Abb. 7.6) und damit die Standardabweichung am kleinsten ist. Mit 122 pm ist die Bindungslänge von H8,9 zu B9 um 13 pm kleiner als die zu B8. Charakteristischerweise liegen die B- μ H-B-Winkel um 90° ⁴⁴⁾. Der durchschnittliche terminale BH-Abstand beträgt 110 pm.

Tabelle 7.5: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von

6-(tmpH)(^tBuNH)B-B₁₀H₁₂ 7.12, Standardabweichungen in ().

Bindungslängen

N1-H	108.0(32)	B2-B3	180.5(6)	B5-B12	166.4(14)
N2-H	86.9(33)	B2-B5	175.3(6)	B6-B7	183.9(7)
N1-C5	155.9(4)	B2-B6	171.8(6)	B6-B12	187.7(13)
N2-C	149.3(4)	B2-B7	170.4(7)	B7-B8	209.4(7)
N1-B11	159.4(4)	B3-B4	180.1(6)	B8-B9	176.7(7)
N2-B11	137.1(5)	B3-B7	171.2(7)	B9-B10	176.9(7)
B6-B11	167.9(5)	B3-B8	175.9(6)	B10-B12	163.0(13)
B1-B2	174.4(6)	B4-B8	175.5(6)	B6-H6,7	113.7(53)
B1-B3	178.3(6)	B4-B9	172.1(6)	B7-H6,7	128.4(51)
B1-B4	178.1(6)	B4-B10	178.5(6)	B8-H8,9	134.9(36)
B1-B5	173.3(6)	B5-B6	168.8(6)	B9-H8,9	122.0(35)
B1-B10	178.2(7)	B5-B10	182.0(6)	B9-H9,10	123.3(62)
B-H _{terminal}	106.4-113.7(40)			B10-H9,10	130.4(58)

Bindungswinkel

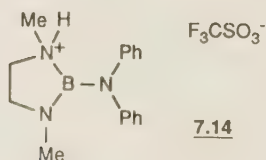
C-N2-B11	130.7(3)	B11-B6-B7	128.3(3)
H-N2-B11	117.5(22)	B11-B6-B2	132.6(3)
H-N2-C	111.8(22)	B11-B6-B5	124.4(3)
C1-N1-B11	115.1(2)	B5-B6-B7	104.9(3)
C1-N1-C5	116.5(2)	B8-B9-B10	106.2(3)
C5-N1-B11	113.0(2)	B5-B10-B9	122.2(3)
H-N1-C1	100.7(2)	B5-B10-B6	111.3(3)
H-N1-B11	105.4(3)	B5-B1-B10	62.3(3)
N1-B11-B6	111.3(3)	B7-B3-B8	74.3(3)
N1-B11-N2	115.1(3)	B6-H6,7-B7	98.6(38)
N2-B11-B6	133.5(3)	B8-H8,9-B9	86.8(22)
B4-B9-H9	125.7(20)	B9-H9,10-B10	88.4(41)

Die exocyclische Bindung B6-B11 mit 167.9 pm ist kürzer als die in der von H.Nöth und H.Pommerening⁴⁷⁾ beschriebenen cyclischen Verbindung $(\text{BNMe}_2)_6$ mit 171.9 pm, ist jedoch vergleichbar mit der in den Diboran-(4)-Derivaten $((\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{B})_2$ ⁴⁸⁾ mit 169.2 und B_2F_4 ⁴⁹⁾ mit 167 pm. Aus sterischen Gründen ist der B11-B6-B2-Bindungswinkel mit 132.6° aufgeweitet (vgl. B4-B9-H9 mit 125.7°).

B11 ist trigonal-planar koordiniert (Winkelsumme 359.9°), doch sehr asymmetrisch von N1, N2 und B6 umgeben. Der große Winkel N2-B11-B6 mit 133.5° deutet auf räumliche Wechselwirkungen der ^tButyl-Gruppe mit dem Polyboran-Cluster hin. Eine Kontraktion erfährt dagegen N1-B11-B6 mit 111.3° und etwas schwächer der tmp-Innenwinkel C1-N1-C5 mit 116.5° (vgl. 119.2° in 1.5e bei dreifach koordiniertem tmp-Stickstoff).

Die BN-Bindungen unterscheiden sich deutlicher als im vergleichbaren protonierten 1,3-Dimethyl-2-(diphenylamino)-1,3,2-diazaborolidin 7.14 (N1-B 154.7 pm; N2-B 138.6 pm)³⁰⁾. Der Abstand zum tetrakoordinierten tmp-Stickstoff mit 159.4 pm ist sehr lang, wogegen die Bindung zum ^tButylamino-Rest mit 137.1 pm praktisch einer BN-Doppelbindung entspricht (der kürzeste bekannte BN-Abstand beträgt 136 pm).

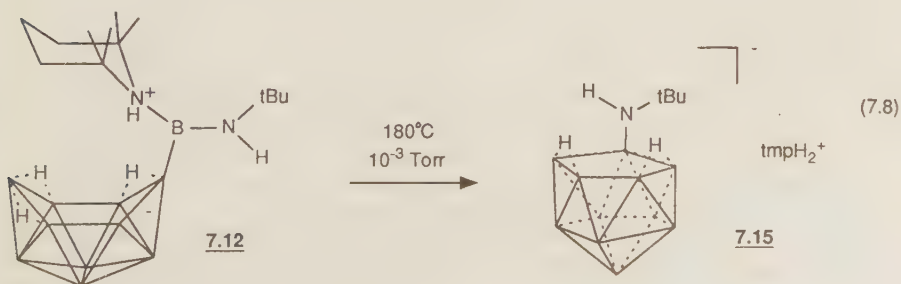
Eine weitere Besonderheit bietet der N1-H-Abstand mit 108 pm, der um ca. 20 pm länger ist als gewöhnliche NH-Bindungslängen, wie N2-H mit 87 pm.



7.6 Versuche zur tmpH-Abspaltung aus 6-(tmpH)(^tBuNH)B-B₁₀H₁₂, 7.12

Borenium-Ionen wie 7.12 sind in der Regel nicht faßbare Zwischenstufen bei der Protolyse von Aminoboranen. Es wurden bisher nur wenige Vertreter dieser Substanzklasse isoliert³²⁾. Die Röntgenstrukturanalyse von 7.12 belegt einen langen N1-B11-Abstand, so daß das Molekül zur Tetramethylpiperidin-Abspaltung prädestiniert scheint. B11 könnte dann seinen Elektronendefizit durch Insertion in den B₁₀-Cluster ausgleichen.

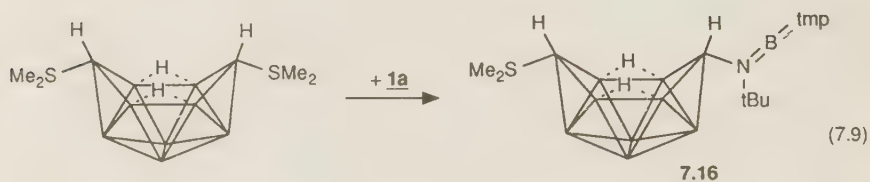
Die Base tmpH mittels einer Lewis-Säure (AlCl₃) abzuspalten, gelang nicht⁵⁰⁾. Erfolgversprechender verlief die Pyrolyse von 7.12 in Substanz im Hochvakuum bei 10⁻³ Torr. Bei Erreichen von 180°C Ölbadtemperatur trat schlagartig Zersetzung ein, was visuell durch Farbveränderung von gelb nach farblos erkennbar war. Als Reaktionsprodukte wurden Decaboran(14) und ein etwas verunreinigtes, in unpolaren Lösungsmitteln nur sehr schlecht lösliches tmpH₂-Salz 7.15 isoliert. Wahrscheinlich liegt ein nido-Undecaborat(1-)-Anion in 7.15 vor. Das Muster des ¹¹B-NMR-Spektrums (-5.3 (s, 1B); -15.9 (d, 9B); -36.0 (d, 1B)) spricht dafür^{51,52)}. Die ¹H-Verschiebungen der tmp-Einheit sind identisch mit denen von [tmpH₂]Cl (vgl. Tabelle 7.4).



7.7 Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1a, mit $6,9-(\text{Me}_2\text{S})_2\text{-B}_{10}\text{H}_{12}$

Wie bereits in Abschnitt 7.5 erwähnt, ist $6,9-(\text{Me}_2\text{S})_2\text{-B}_{10}\text{H}_{12}$ ein wichtiges Synthon bei der Darstellung von o-Carboranen. Wenn es nicht als Edukt eingesetzt wird, so wird es bei "Eintopfsynthesen" als Zwischenstufe gebildet, bevor es mit dem jeweiligen Alkin zum closo-System weiterreagiert^{1,53}).

Mit dem Aminoiminoboran 1a konnte eine analoge Reaktion nicht beobachtet werden. Vielmehr tritt durch den nucleophilen Iminostickstoff eine Ligandenverdrängungsreaktion ein, wie es für das Bis(dimethylsulfid)-decaboran(14) bestens bekannt ist⁵⁴).



Den entsprechenden Hinweis liefert das ^{11}B -NMR-Spektrum: Das Dimerisationsprodukt von 1a, 2, entsteht dabei in ungewöhnlich großer Menge, und außer den Signalen des $6,9-(\text{Me}_2\text{S})_2\text{-B}_{10}\text{H}_{12}$ war in dieser Region auch eine Absorption bei -28.0 ppm zu beobachten. Diese Resonanz kann der Substitutionsstelle B9 in 7.16 zugeordnet werden (typischer Wert für Amino-Addukte⁵⁵). Die B6,9-Verschiebungen reagieren als Substitutionsort am sensibelsten auf einen Ligandenaustausch, wogegen sich die übrigen Absorptionen nur minimal verändern⁵¹) und deshalb bei 7.16 die restlichen Signale durch die des Eduktes verdeckt werden. Das zweifach koordinierte Bor-Atom der Borinium-Ion-Einheit absorbiert bei charakteristischen 25 ppm⁴).

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Versuchsbedingungen, Meß- und Analysenmethoden

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Substanzen wurden die Umsetzungen unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit entweder im Vakuum oder in Inertgasatmosphäre (nachgereinigter Stickstoff) durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen (Schlenk-Technik, NMR-Röhrchen) wurden vor Versuchsbeginn im ÖV ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff beschickt.

Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Labormethoden mit K (Pentan), Na (Hexan, Toluol), LiAlH_4 (Ether, THF) oder P_2O_5 (CH_2Cl_2) absolutiert, entgast und unter Stickstoff aufbewahrt.

Für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen standen die Geräte Varian EM 360 (^1H), Varian FT 80 (^{11}B), Jeol FX 90Q (^1H , ^{11}B , ^{13}C), Jeol GSX 270 (^{13}C) und Bruker WP 200 und AC 200 (^{11}B , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O) zur Verfügung. Als Standards dienten internes C_6D_6 ($\delta^{13}\text{C} = 128,0$; $\delta^1\text{H} = 7,15$) und internes CD_2Cl_2 ($\delta^{13}\text{C} = 53,8$, $\delta^1\text{H} = 5,33$), internes CDCl_3 ($\delta^{13}\text{C} = 77,0$; $\delta^1\text{H} = 7,24$). Die in Hz erhaltenen Werte wurden auf TMS umgerechnet; externes $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ (^{11}B), externe wäßrige gesättigte Lösung von NaNO_3 (^{14}N), externe Lösung von MeNO_2 in CDCl_3 (^{15}N), sowie externes D_2O (^{17}O).

Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebung (höhere Frequenzen) relativ zum Standard ein positives Vorzeichen.

Die Aufnahme der Infrarotspektren (Flüssigkeiten als Kapillarfilm, Festsubstanzen in Nujol- bzw. Hostaflon-Suspension oder im angegebenen Solvens) erfolgte an einem Perkin-Elmer 325 Gerät oder einem Varian FT-IR-Spektrometer.

Für die Aufnahmen von Massenspektren stand ein Atlas CH 7 Gerät zur Verfügung. Flüssige Proben wurden über den Einspritzblock zugeführt, Feststoffe mit Hilfe eines Tiegels oder eines Glasrohres direkt vor die Ionenquelle gebracht. Für die Berechnung der Isotopenmuster wurde das Programm von Dr.F.Bachmann, geschrieben für einen Olivetti P 6060-Rechner, verwendet.

Die semiempirische MNDO- bzw. CNDO-Berechnungen wurden an den CYBER-Rechnern des Leibnitz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt.

Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen unter Inertgas bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Hauses durchgeführt. Einige Werte liegen wegen unvollständiger Verbrennung bei hohem B-Gehalt deutlich niedriger als berechnet. Fehler entstanden bei sehr empfindlichen Verbindungen wegen unzureichender Schutzmaßnahmen bei der Einwaage.

Die spektroskopischen Daten der untersuchten Verbindungen sind entweder im experimentellen Teil bei dem betreffenden Versuch oder in den Tabellen des jeweiligen Kapitels aufgeführt.

Röntgenographische Strukturbestimmungen

Die zur Röntgenstrukturbestimmung verwendeten Einkristalle wurden unter Argon in einem ausgeheizten Lindemann-Röhrchen montiert und auf einem Nicolet R3 Vierkreisdiffraktometer optisch justiert. Zur Strukturaufklärung stand das Programmpaket SHELXTL80 zur Verfügung.

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Nichtwasserstoff-Atome wurden mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert, H-Atome - soweit möglich und sinnvoll - isotropen Temperaturfaktoren zugeordnet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind den entsprechenden Tabellen bei den Strukturdiskussionen zu entnehmen.

Weitere Einzelheiten zu den Strukturlösungen, sowie der vollständige Satz von Bindungsparametern, Atomkoordinaten und die Liste der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei Prof. Dr. H. Nöth am Institut für Anorganische Chemie der Universität München einzusehen.

Ausgangsmaterialien:

Handelspräparate:

Neben den in der Chemikalienausgabe der chemischen Institute erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel wurden folgende Handelspräparate verwendet:

BCl_3 , $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, $^n\text{BuLi}$, MeLi , CDCl_3 , CD_2Cl_2 , C_6D_6 , $d_8\text{-Toluol}$, $d_6\text{-DMSO}$, $^t\text{BuNH}_2$, $^i\text{PrNH}_2$, $^n\text{PrNH}_2$, $\text{MeONH}_2\text{-HCl}$, α -Aminosäuren, Sarkosin, Glycyl-glycin, Valyl-glycin, Glycinmethyl-

ester-HCl, Valinmethylester-HCl, Uracil, Cytosin, Thymin, MeI, Me₂S, Methylharnstoff, Diethyl-ethoxymethylenmalonat, Theophyllin, Theobromin, Adenin, Hypoxanthin, Thioharnstoff, Cyanamid, BrCN, B₁₀H₁₄, Phenylacetylen.

Aus dem Arbeitskreis stammten:

(ⁿBuN₄)B₃H₈, (CH₂)₂S₂BCl, HN(SiMe₃)^tBu (AC III-Praktikum); MeBBr₂ (W.Storch); ⁱPr₂NBCl₂ (D.Loderer); MoCl₅ (S.W.Helm); PdCl₂(PhCN)₂ (U.Wietelmann).

Nach Literaturvorschriften wurden folgende Verbindungen dargestellt:

tmpBF₂, tmpBCl₂ ¹⁾; tmpB=NCMe₃ ²⁾; tmpB=NAr ³⁾; N-ⁱButyl-valin ⁴⁾; N-^tButyl-acetamid, N-ⁱPropyl-acetamid ⁵⁾; N-Acetyl-valinmethylester, N-Acetyl-glycinmethylester, N-Pivalyl-glycinmethylester ⁶⁾; 2,5-Dioxapiperazin ⁷⁾; 1-Methyl-uracil ⁸⁾; 1-Methyl-thymin ⁹⁾; 3-Methyl-5-carboethoxy-uracil ¹⁰⁾; 9-Allyl-adenin ¹¹⁾; 9-ⁱPropyl-hypoxanthin ¹²⁾; ⁿPropyl-, ⁱPropyl- und ^tButyl-cyanamid ¹³⁾; 1-Ph-o-C₂B₁₀H₁₁ ¹⁴⁾; 1-Ph-2-Li-o-C₂B₁₀H₁₀ ¹⁵⁾; PhN₃ ¹⁶⁾; MeONH₂/MeLi ¹⁷⁾; 1-Ph-2-Me-C₂B₁₀H₁₀ ¹⁸⁾; 1-Ph-2-Me-3-NH₂-C₂B₁₀H₉ ¹⁹⁾; B₃H₇-THF, B₅H₉ ²⁰⁾; B₁₀H₁₂(SMe₂)₂ ²¹⁾.

VERSUCHE ZU KAPITEL 1

Versuche 1.1 - 1.6: Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von

borierten Aminosäuren 1.4 und 1.5

N,0-Bis(tert.-butyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl-glycin 1.4a,

L-N,0-Bis(tert.-butyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl-alanin 1.4b,

3-Aza-2-bora-1-oxa-2-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-4-S-methyl-cyclopentan-5-on 1.5a,

3-Aza-2-bora-1-oxa-2-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-4-S-iso-propyl-cyclopentan-5-on 1.5c,

3-Aza-2-bora-1-oxa-2-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-4-S-(2''-methyl-propyl)-cyclopentan-5-on 1.5d,

3-Aza-2-bora-1-oxa-2-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-4-S-(1''-methyl-propyl)-cyclopentan-5-on 1.5e und

3-Aza-2-bora-1-oxa-2-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-4-R,S-tert.-butyl-cyclopentan-5-on 1.5f

Das Aminoiminoboran 1a, die Aminosäure sowie 20 ml Hexan wurden 2 h bei RT gerührt. Nicht umgesetztes Edukt frittete man danach ab und wog es aus. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im ÖV entfernt und der Rückstand aus ca. 10 ml Hexan umgelöst. Abkühlen auf -20°C lieferte 1.5 in farblosen Kristallen. Einengen des Filtrats erbrachte eine zweite Fraktion von 1.5. 1.4 blieb in Hexan gelöst und wurde durch Abziehen des LMs als nicht destillierbares (bei $150^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr Zersetzung), farbloses Öl erhalten.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.2 und 1.3 (Seite 11 und 12).

Weitere Angaben siehe Tabelle 1 und 2.

Tabelle 1: Daten zur Darstellung der borierten Aminosäuren 1.4. 1.5.,
1.9. 1.10 und 1.11

Nr.	<u>1a</u>	Aminosäure	Reaktions-	Schmp.	Ausbeute
	g (mmol)	g (mmol)	dauer	°C	g (%)
<u>1.4a</u>	0.56 (2.5)	0.23 (2.5)	2 h	Öl	1.21 (93)
<u>1.4/1.5b</u>	0.56 (2.5)	0.27 (2.5)	2 h	Öl	0.61 (88)
<u>1.5c</u>	0.56 (2.5)	0.35 (2.5)	2 h	112	0.31 (47)
<u>1.5d</u>	0.56 (2.5)	0.39 (2.5)	2 h	110	0.38 (55)
<u>1.5e</u>	0.56 (2.5)	0.39 (2.5)	2 h	118	0.50 (72)
<u>1.5f</u>	0.41 (1.8)	0.24 (1.8)	2 h	114	0.32 (63)
<u>1.9a</u>	2.66 (12.0)	1.20 (13.5)	20 h	Öl	1.12 (40)
<u>1.10a</u>	2.66 (12.0)	1.20 (13.5)	20 h	105/10 ⁻² a)	0.23 (8)
<u>1.11a</u>	2.66 (12.0)	1.20 (13.5)	20 h	80/10 ⁻² a)	0.12 (6)
<u>1.11b</u>	71 mg (0.3)	55 mg (0.3)	6 Tage	Öl	78 mg (95)

a) Sdp. (°C/Torr)

Tabelle 2: Analytische Daten der borierten Aminosäuren 1.4, 1.5, 1.9,
1.10 und 1.11

Nr.	Summenformel	C	H	N	Molmasse(MS)
<u>1.4a</u>	$C_{28}H_{59}B_2N_5O_2$	ber. 64.75	11.45	13.48	519.4
		gef. 61.21	10.83	13.48	282
<u>1.4/1.5b</u>	a)				
<u>1.5c</u>	$C_{14}H_{27}BN_2O_2$	ber. 63.17	10.22	10.32	266.2
		gef. 61.12	10.22	10.44	264
<u>1.5d</u>	$C_{15}H_{29}BN_2O_2$	ber. 64.29	10.43	10.00	280.2
		gef. 63.79	10.96	9.99	278
<u>1.5e</u>	$C_{15}H_{29}BN_2O_2$	ber. 64.29	10.43	10.00	280.2
		gef. 63.96	10.69	9.80	278
<u>1.5f</u>	$C_{15}H_{29}BN_2O_2$	ber. 64.29	10.43	10.00	280.2
		gef. 63.86	10.36	9.74	278
<u>1.9a</u>	$C_{29}H_{61}B_2N_5O_2$	ber. 65.29	11.53	13.13	533.5
		gef. 65.35	11.99	13.62	
<u>1.10a</u>	$C_{12}H_{23}BN_2O_2$	b)			238.1
					238
<u>1.11a</u>	$C_7H_{15}BN_2O_2$	b)			170.0
					170
<u>1.11b</u>	$C_{13}H_{27}BN_2O_2$	ber. 61.43	10.71	11.02	254.2
		gef. 63.55	11.25	9.23	254

a) Das Gemisch konnte weder durch Kristallisation noch durch Destillation getrennt werden. b) Aufgrund der vielen Reinigungsschritte wurde wegen Substanzmangel keine chem. Analysen durchgeführt.

Versuche 1.7 und 1.8: Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von
 borierten N-Alkyl-aminosäuren 1.9, 1.10 und 1.11,
 N,0-Bis(tert.-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl-
 N-methyl-glycin 1.9a,
 3-Aza-2-bora-1-oxa-2-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-3-methyl-
 cyclopentan-5-on 1.10a,
 3-Aza-2-bora-1-oxa-2-(tert.-butylamino)-3-methyl-cyclopentan-5-on
1.11a und
 3-Aza-2-bora-1-oxa-2-(tert.-butylamino)-3-(2'-methyl-propyl)-4-S-
 iso-propyl-cyclopentan-5-on 1.11b

Im Laufe von 2 h wurde 1a in 10 bzw. 50 ml (Sarkosin) Hexan zu einer
 gerührten Suspension der Aminosäure in ca. 15 ml des gleichen LM
 zugetropft. Nachdem 1a abreagiert hatte (^{11}B -NMR), wurden die flüchtigen
 Bestandteile entfernt ($^t\text{BuNH}_2$ und tmpH wurden ^1H -spektroskopisch im
 Kondensat nachgewiesen). Von den öligen Rückständen wurde zur spektros-
 kopischen Untersuchung eine entsprechende Menge in einem geeigneten LM
 aufgenommen, um die Produktverteilungen zu bestimmen.

Die Substanzen, die bei der Umsetzung von 1a mit Sarkosin entstanden,
 wurden destillativ aufgearbeitet. Das diborierte Produkt 1.9a blieb als
 zähflüssiges Öl zurück. 1.11a wurde als erste, durch wenig 1.10a verun-
 reinigte Fraktion erhalten. Durch Kristallisation von 1.11a (Schmp.
 54°C) aus 5 ml Hexan konnte 1.10a abgetrennt werden.

1.11b entstand nur sehr langsam (6 Tage) aus dem entsprechenden, acyc-
 lischen, monoborierten Addukt, da dieses nach 3 Tagen Reaktionszeit
 noch zu ca. 50% im ^{13}C -NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.6 (Seite 23).

Weitere Angaben siehe Tabellen 1 und 2.

Versuch 1.9: N,O-Bis(2,6-diisopropylphenylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)boryl-glycin, 1.12

Zu einer Suspension von 0.13 g Glycin (1.4 mmol) in 25 ml CH_2Cl_2 wurden 0.47 g 1b (1.4 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 bei RT zugetropft. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte nach 70 h vollständige Umsetzung von 1b an. Überschüssiges Glycin (0.07 g; 0.7 mmol) wurde abgefrittet, das LM entfernt und der wachsartige Rückstand im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 0.47 g (90%) 1.12.

$\text{C}_{44}\text{H}_{75}\text{B}_2\text{N}_5\text{O}_2$ (727.7)

ber. C 72.62 H 10.39 N 9.62

gef. C 72.05 H 9.94 N 9.24

^{11}B (CH_2Cl_2): 26.8 (400).

^1H (C_6D_6): 7.0, 6.9 (H_{ar}); 4.0 (NH-Ar); 3.0 (NH); 3.35 (H_α); 3.48, 2.51 (CHMe_2); 1.4-0.9 (H_{2-4} , $\text{H}_{6,7}$); 1.4-0.9 (CHMe_2).

^{13}C (C_6D_6): 171.1 (CO_2); 146.5, 145.8, 136.8, 132.4, 126.3, 123.7, 123.4, 123.2, 119.0 (C_{ar}); 52.8, 51.3 ($\text{C}_{1,5}$); 46.2 (C_α); 42.1, 38.3 ($\text{C}_{2,4}$); 32.6 ($\text{C}_{6,7}$); 28.6, 28.5, 28.3, 23.9, 22.7 (CHMe_2); 22.7, 16.1 (C_3).

Versuch 1.10: 3-Aza-2-bora-1-oxa-2-(2',6'-diisopropylphenylamino)-4-S-(1''-methyl-propyl)-cyclopentan-5-on, 1.13

24stündiges Rühren einer Suspension von 0.70 g (2.2 mmol) 1b und 0.29 g (2.2 mmol) L-Isoleucin in 20 ml CH_2Cl_2 brachte keine Umsetzung ($\delta^{11}\text{B}$ = 12.3 ppm). Deshalb wurde 8 h unter Rückfluß gehalten, wobei sich die Aminosäure vollständig auflöste. Alles Flüchtige wurde entfernt, tmpH ^1H -NMR-spektroskopisch im Kondensat nachgewiesen und der Rückstand in

10 ml Hexan/Toluol (1:1) umkristallisiert. Ausbeute 0.58 g (85%) 1.13;

Schmp. 82-86°C.

$C_{18}H_{29}BN_2O_2$ (316.3)

ber. C 68.36 H 9.24 N 8.86

gef. C 69.90 H 9.65 N 8.74

Molmasse gef. 314 (MS, ^{11}B , M^+-H_2).

^{11}B (CDCl₃): 26.1 (315).

1H (CDCl₃): 7.15 (H_{ar}); 3.85 dd (H_α); 1.7 m (H_β); 1.5-1.3 (H_{γ_1}/H_δ), 0.9 d (H_{γ_2}); 4.06 (NH-Ar); 2.58 (NH); 3.37, 1.19, 1.17 (iPr);
 3J : (NH/ α)=1.5, (α/β)=3.4, (β/γ_2)=6.8.

^{13}C (CDCl₃): 176.7 (CO₂); 62.6 (C α); 38.5 (C β); 22.4 (C γ_1), 15.3 (C γ_2);
 11.7 (C δ); 145.9, 134.0, 126.5, 123.4, 122.7, 118.5
 (i-, o- p-, m-C); 23.9, 23.8, 23.6, 22.4 (iPr).

Versuch 1.11: Isomerengemisch von (tert.-Butylamino)(N-iso-propyl-acetamido)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 1.14b und
 (tert.-Butylamino)(N-iso-propyl-methylcarbiminoxy)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 1.15b

Zu 0.26 g (2.5 mmol) N- i Propylacetamid, gelöst in 20 ml Hexan, tropfte man langsam eine Lösung von 0.55 g (2.5 mmol) 1a in 10 ml Hexan. Nach 2 h Rühren bei RT wurde das LM im ÖV verjagt und der Rückstand einer Mikrodestillation unterworfen. Man erhielt bei 90°C/10⁻² Torr 0.56 g (70%) das Isomerengemisch 1.14b/1.15b als farblose Flüssigkeit.

$C_{18}H_{38}BN_3O$ (323.3)

ber. C 66.87 H 11.85 N 13.00

gef. C 66.90 H 11.70 N 12.82

Molmasse gef. 323 (MS, ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.7, Seite 29

IR-Spektrum: 3445 w ν_{NH} ; 1695 m, 1670 s $\nu_{\text{C=O}}/\nu_{\text{C=N}}$

Versuch 1.12: Isomerengemisch aus (tert.-Butylamino)(N-tert.-butyl-acetamido)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 1.14c / (tert.-Butylamino)(N-tert.-butyl-methyl-carbiminoxy)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 1.15c

Die Darstellung erfolgte wie in Versuch 1.11 aus 0.29 g (2.5 mmol) N-^tButylacetamid und 0.55 g (2.5 mmol) 1a. Die Destillation bei 80°C/10⁻³ Torr lieferte 0.63 g (75%) als farbloses Öl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{BN}_3\text{O}$ (337.4)

ber. C 67.65 H 11.95 N 12.46

gef. C 65.75 H 11.85 N 12.63

Molmasse gef. 337 (MS, ¹¹B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.7, Seite 29

IR-Spektrum: 3445 w ν_{NH} ; 1670 s $\nu_{\text{C=N}}$

Versuch 1.13: 1,4-Bis(tert.-butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)boryl-2,5-dioxapiperazin, 1.16

0.17 g (1.5 mmol) 2,5-Dioxapiperazin, suspendiert in 50 ml Hexan, und 0.66 g (3.0 mmol) 1a wurden 20 h gerührt. Nach dieser Zeit hatte sich 1a quantitativ zu dem Produkt 1.16 mit $\delta^{11}\text{B} = 25.8$ gelöst. Nach Entfernen des LM im ÖV wurde das zurückbleibende Öl aus 20 ml Hexan/Toluol (1:1-Gemisch) bei -20°C kristallisiert. Die Ausbeute an gelblichen, bei 85-88°C schmelzenden 1.16 betrug 0.53 g (64%).

$C_{30}H_{60}B_2N_6O_2$ (558.5)

ber. C 64.52 H 10.83 N 15.05

gef. C 64.13 H 11.20 N 14.46

Molmasse gef. 558 (MS, ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.7, Seite 29

IR-Spektrum: Abb. 1.6, Seite 31.

Versuch 1.14: N-Acetyl-N-(tert.-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperi-
dino)boryl-glycinmethylester, 1.17a

Zu einer Lösung von 0.11 g (0.64 mmol) N-Acetyl-glycinmethylester in 10 ml Hexan tropfte man in 30 min 0.14 g (0.64 mmol) 1a in 10 ml Hexan. Nach 2 h Rühren bei RT wurde das Hexan im ÖV abkondensiert. Bei $105^\circ C/10^{-3}$ Torr erhielt man 0.17 g (67%) farblores 1.17a.

$C_{18}H_{36}BN_3O_3$ (353.3)

ber. C 61.19 H 10.27 N 11.89

gef. C 59.94 H 10.32 N 11.24

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.8, Seite 34

IR-Spektrum: Abb. 1.7, Seite 32.

Versuch 1.15: N-Pivalyl-N-(tert.-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl-glycinmethylester, 1.17b

Darstellung wie vorstehend. Eingesetzt wurden 0.26 g (2.0 mmol) N-Pivalyl-glycinmethylester und 0.44 g (2.0 mmol) 1a. Aus der Hexan-Lösung fielen bei -20°C 0.43 g (51%) farblose Kristalle von 1.17b aus, Schmp. 53-55°C.

$C_{21}H_{42}BN_3O_3$ (395.4)

ber. C 63.79 H 10.71 N 10.63

gef. C 61.67 H 10.38 N 11.90

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.8, Seite 34

IR-Spektrum: 3360 w ν_{NH} ; 1750 s $\nu_{O-C=O}$; 1660 s $\nu_{N-C=O}$.

Versuch 1.16: Isomerengemisch aus N-Acetyl-N-(tert.-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl-valinmethylester, 1.17c / N-Methylcarbiminoxy-0-(tert.-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl-valinmethylester, 1.18c

Darstellung wie in Versuch 1.14 beschrieben. Eingesetzt wurden 0.26 g (2.0 mmol) N-Acetyl-valinmethylester und 0.44 g (2.0 mmol) 1a. Da Kristallisationsversuche (Hexan, -20°C) fehlschlagen, wurde das gelbe Rohprodukt einer Destillation unterworfen, die bei 127°C/10⁻³ Torr 0.49 g (70%) 1.17c/1.18c lieferte. Das farblose Öl erstarrte zu einer wachsartigen Masse (Schmp. 35°C).

$C_{21}H_{42}BN_3O_3$ (395.4)

ber. C 63.79 H 10.71 N 10.63

gef. C 61.89 H 10.84 N 10.05

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.8, Seite 34

Versuch 1.17: N,N',O-Tris((tert.-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpi-
peridino)boryl)-glycylglycin, 1.19

0.30 g (2.5 mmol) Glycylglycin und 0.55 g (2.5 mmol) 1a wurden in 30 ml Hexan umgesetzt. Nach 4 h trat ^{11}B -spektroskopisch nur noch ein Signal bei 26.8 ppm auf. Nach Abfrühen des nicht abreagierten Dipeptides (0.20 g; 1.6 mmol) und Entfernen des LMs im ÖV erhielt man 0.57 g (88%) gelbes, wachsartiges 1.19.

$\text{C}_{43}\text{H}_{89}\text{B}_3\text{N}_8\text{O}_3$ (798.7)

ber. C 64.67 H 11.23 N 14.03

gef. C 63.94 H 10.84 N 14.23

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.8, Seite 34

IR-Spektrum: 3450-3410 w ν_{NH} ; 1735 s, 1712 m $\nu_{\text{O-C=O}}$; 1670 s $\nu_{\text{N-C=O}}$.

Versuch 1.18: N,O-Bis((tert.-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidi-
no)boryl)-valylglycin, 1.20

Die Darstellung erfolgte wie vorstehend für 1.19 beschrieben.

Ansatzgröße: 0.05 g (0.3 mmol) Valylglycin, 0.13 g (0.6 mmol) 1a, 20 ml Hexan. Innerhalb von 45 min ging das Dipeptid in Lösung. Nachdem das LM im ÖV verjagt worden war, blieben 0.17 g (94%) 1.20 als farbloses, hochviskoses Öl zurück.

$\text{C}_{33}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_3$ (618.6)

ber. C 64.08 H 11.08 N 13.59

gef. C 63.37 H 12.07 N 13.38

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.8, Seite 34.

IR-Spektrum: 3440, 3210 w ν_{NH} ; 1738 s, 1720 m $\nu_{\text{O-C=O}}$; 1662 s $\nu_{\text{N-C=O}}$.

Versuche 1.19-1.22: Untersuchungen zum Isomerengemisch 1.14c/1.15c

Die in bereits Versuch 1.12 beschriebene Reaktion wurde bei -10°C in Hexan (Versuch 1.19) und bei 160°C in Diglyme (Versuch 1.20) wiederholt. Von den Reaktionslösungen wurden ^1H -NMR-Experimente zur Bestimmung des 1.14c/1.15c-Verhältnisses (Tabelle 3) durchgeführt.

In Versuch 1.22 wurden ein Teil (0.21g, 0.6 mmol) des Isomerengemisches in 20 ml Toluol 4 h unter Rückfluß gekocht, in Versuch 1.22 0.24 g (0.7 mmol) 1.14c/1.15c in Substanz 4 h bei $200\text{--}210^{\circ}\text{C}$ gehalten. Unter den Zersetzungsprodukten konnte N-^tButylacetamid (Schmp. 94°C ; $\delta^1\text{H}$: 1.84 3H, 1.30 9H) nachgewiesen werden.

Tabelle 3: Produktverteilungen (%) des Isomerengemisches 1.14c/1.15c in den Versuchen 1.19-1.22 und 1.12

Versuch	<u>1.14c</u>	<u>1.15c</u>
1.19	30	70
1.12	25	75
1.20	30	70
1.21	20	80
1.22	25	75

VERSUCHE ZU KAPITEL 2

Versuch 2.1: 2,4-Bis-O-(tert.-butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpi-
peridino)boryl-uracil, 2.6a

Zu einer Suspension von 0.28g (2.5 mmol) Uracil in 10 ml Hexan wurden innerhalb 10 min 0.55 g (2.5 mmol) 1a zugetropft. Nach 2h Rühren bei RT konnte kein Aminoiminoboran ($\delta^{11}\text{B} = 4 \text{ ppm}$) mehr nachgewiesen werden. Nach Abfristen vom überschüssigem Uracil (0.13 g; 1.2 mmol) wurde alles Flüchtige im ÖV verjagt. Das ölige Produkt 2.6a (0.57 g; 82%) ließ sich bei -76°C weder aus Hexan noch aus Toluol kristallisieren.

$\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_2$ (556.5)

ber. C 64.76 H 10.51 N 15.10

gef. C 63.11 H 10.02 N 15.18

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 2.1 und 2.2 (Seite 42 und 43)

IR-Spektrum: Abb 2.3 (Seite 42)

Versuch 2.2: 2,4-Bis-O-(tert.-butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpi-
peridino)boryl-thymin, 2.6b

Darstellung wie in Versuch 2.1 mit 5.0 mmol-Mengen (0.63 g Thymin; 1.10 g 1a). Nach Beendigung der Reaktion wurden 0.33 g (2.6 mmol) Thymin zurückgewonnen. Ausbeute: 1.01 g 2.6b (72%).

$\text{C}_{31}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_2$ (570.5)

ber. C 65.27 H 10.60 N 14.73

gef. C 64.35 H 10.82 N 15.68

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 2.1, 2.2 und 2.3 (Seite 42 bis 43)

IR-Spektrum: $3442 \nu_{\text{NH}}$; 1600, 1556, 1484, 1442, 1427 vs $\nu_{\text{C=N}}$, C=C

Versuch 2.3: 2,4-Bis-O-(2',6'-diisopropylphenylamino)(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)boryl-uracil, 2.6c

0.79 g (2.4 mmol) 1b und 0.26 g (2.4 mmol) Uracil in 30 ml Hexan wurden bei RT gerührt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte nach 48 h vollständigen Umsatz zu 2.6c (^{11}B = 25.5 ppm) an. Nicht abreagiertes Uracil (0.13 g, 1.2 mmol) wurde abgefrittet. Nach Abkondensieren der LM wurden 0.87 g (95%) 2.6c als gelbliche, wachsartige Substanz erhalten (Schmp. 113°C).

$\text{C}_{46}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_2$ (764.8)

ber. C 72.25 H 9.75 N 10.99

gef. C 70.78 H 10.07 N 10.46

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 2.1 und 2.2 (Seite 42 und 43)

IR-Spektrum (Nujol/Hostaflon): 3462, 3418 w ν_{NH} ; 1575, 1550, 1480 vs.

Versuch 2.4: 2,4-Bis-N,O-(tert.-butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)boryl-cytosin, 2.8

0.27 g (2.5 mmol) Cytosin wurden in 15 ml Hexan vorgelegt. Zu der gerührten Suspension tropfte man innerhalb 15 min die äquimolare Menge 1a, gelöst in 10 ml Hexan, zu. Nach Abfritten des nicht abreagierten Cytosins (0.13 g; 1.2 mmol) wurde das Solvens bei 50 Torr entfernt. Dabei blieben 0.59 g (84%) 2.8 als öliges, sich einer Kristallisation aus Hexan bzw. Toluol widersetzen Verbindung erhalten.

$\text{C}_{30}\text{H}_{59}\text{B}_2\text{N}_7\text{O}$ (555,5)

ber. C 64.87 H 10.71 N 17.65

gef. C 62.47 H 10.57 N 17.04

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 2.1 und 2.2 (Seite 42 und 43)

IR-Spektrum: Abb. 2.4 (Seite 49)

Versuch 2.5: 4-O-(tert.-Butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)boryl-1-methyl-uracil, 2.9a

Zu einer Suspension von 0.32 g (2.5 mmol) 1-Methyl-uracil in 15 ml Hexan wurden bei RT 0.55 g (2.5 mmol) 1a in 10 ml Hexan unter Rühren zugetropft. Nach 2 h Reaktionszeit hatte 1a abgereagert (^{11}B -NMR). Das LM wurde im ÖV entfernt und der Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Etwas Unlösliches frittete man ab. Zum Filtrat wurden weitere 10 ml Hexan gegeben. Bei -15°C fielen 0.78 g (90%) 2.9a in farblosen Nadeln vom Schmp. 140°C aus.

$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{BN}_4\text{O}_2$ (348,3)

ber. C 62,07 H 9,55 N 16,09

gef. C 60,31 H 9,45 N 16,08

Molmasse: 348 (MS, ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 2.1, 2.2 und 2.3 (Seite 42 - 45)

IR-Spektrum: Abb. 2.6 (Seite 52)

Versuch 2.6: 4-O-(tert.-Butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)boryl-1-methyl-thymin, 2.9b

Ein Gemisch von je 3.57 mmol 1-Methyl-thymin und 1a (0.5 g; 0.79 g) in 20 ml Hexan wurden bei RT gerührt. Nach 2 h ließ sich im ^{11}B -NMR-Spektrum kein Aminoiminoboran 1a mehr nachweisen. Das in Hexan nur schlecht lösliche Produkt wurde abgefrittet und mit wenig Hexan gewaschen. In 30 ml Hexan/ CH_2Cl_2 (5:1) aufgenommen und 5 min unter Rückfluß erhitzt, wurde es heiß filtriert. Aus dem Filtrat kristallisierten 0.40 g (31%) 2.9b in farblosen Nadeln (Schmp. 165°C).

$C_{19}H_{35}BN_4O_2$ (362,3)

ber. C 62.98 H 9.74 N 15.46

gef. C 63.05 H 10.31 N 15.26

Molmasse: 362 (MS, ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 2.1 und 2.2 (Seite 42 und 43)

IR-Spektrum: 3440 w ν_{NH} ; 1708 w, 1662 vs, 1633 s.

Versuch 2.7: 2-O-(tert.-Butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)boryl-5-carbethoxy-3-methyl-uracil, 2.11

0.32 g (1.61 mmol) 5-Carbethoxy-3-methyl-uracil und die äquimolare Menge an 1a in 30 ml Hexan wurden 4 h bei RT gerührt. Wenige feste Bestandteile wurden abgefrittet und das LM bei 50 Torr entfernt. Im Rückstand verblieben 0.62 g (93%) 2.11 als leicht gelblicher Feststoff (Schmp. 80-85°C).

$C_{21}H_{37}BN_4O_4$ (420,4)

ber. C 60,00 H 8,87 N 13,33

gef. C 58.91 H 8.82 N 13.49

Molmasse: 420 (MS, ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 2.1 und 2.2 (Seite 42 und 43)

IR-Spektrum: 3405, 3375 w ν_{NH} ; 1754 s, 1705 s, 1670 s, 1613 s.

VERSUCHE ZU KAPITEL 3

Versuch 3.1: 7-(tert.-Butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-
boryl-theophyllin, 3.3

Zu einer Suspension von 0.36 g (2.0 mmol) Theophyllin in 10 ml Hexan wurden innerhalb von 10 min bei RT 0.44 g (2.0 mmol) 1a in der gleichen Menge Hexan zugetropft. Nach 2h konnte in der Reaktionslösung keine ^{11}B -Kernresonanz mehr festgestellt werden (Produkt ist in Hexan unlöslich). Der Rückstand wurde abgefrittet und aus 20 ml Toluol/Hexan (1:1) umkristallisiert. Man erhielt 0.74 g (92%) 3.3 als farbloses Pulver (Schmp. 240°C).

$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{BN}_6\text{O}_2$ (402.4)

ber. C 59.70 H 8.77 N 20.89

gef. C 58.45 H 9.02 N 20.95

Molmasse: 387 (MS, $\text{M}^+ - 15$, ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 3.1, 3.2 und 3.3 (Seite 61 - 63)

IR-Spektrum: Abb. 3.2 (Seite 63)

Versuch 3.2: 9-Allyl-6-(tert.-butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpi-
peridino)boryl-adenin, 3.4

0.49 g (2.2 mmol) 1a in 10 ml Hexan wurden langsam zu einer Suspension von 0.39 g (2.2 mmol) 9-Allyl-adenin in 10 ml Hexan zugetropft. Die ^{11}B -spektroskopische Verfolgung zeigte nach 3 h das Ende der Reaktion an. Wenig nicht umgesetztes Allyl-adenin wurde abgefrittet und das Filtrat auf ein Volumen von ca. 10 ml eingeeengt. Bei -20°C kristalli-

sierten 0.68 g (77%) farbloses 3.4 (Schmp. 54°C).

$C_{21}H_{36}BN_7$ 397.4

ber. C 63.47 H 9.13 N 24.67

gef. C 62.59 H 9.51 N 24.86

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 3.1, 3.2 und 3.3 (Seite 61 - 63)

IR-Spektrum (Nujol/Hostafon): 3418, 3298 $m \nu_{NH}$; 1605, 1580, 1525 s

Versuch 3.3: 6,9-Bis(tert.-butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)boryl-adenin, 3.5

Zu 0.60 g (5.0 mmol) Adenin in 10 ml Hexan wurden bei RT langsam (1 h) 0.55 g (2.5 mmol) 1a in 30 ml Hexan zugetropft. Nach weiteren 2 h Rühren fügte man 20 ml CH_2Cl_2 zur Reaktionslösung hinzu. Von überschüssigem Adenin (0.47 g; 3.9 mmol) wurde danach abgefrittet, vom Filtrat alles Flüchtige im ÖV entfernt und der Rückstand aus 10 ml Toluol-Hexan-Gemisch (1:1) bei -20°C umkristallisiert, wobei 0.43 g (60%; Zers. 165°C) 3.5 in sehr dünnen Nadeln anfielen.

$C_{31}H_{59}B_2N_9$ 579.5

ber. C 64.25 H 10.26 N 21.75

gef. C 62.43 H 10.26 N 19.49

Molmasse: 342 (MS, $M^+ - 1a - 15$, 70 eV, 90°C, ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 3.1 und 3.2 (Seite 61 und 62)

IR-Spektrum: Abb. 3.5 (Seite 70)

Versuch 3.4: Isomerengemisch aus 6-O-(tert.-Butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)boryl-theobromin, 3.6 und 1-N-(tert.-Butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)boryl-theobromin, 3.7

Zu 0.36 g (2.0 mmol) Theobromin in 10 ml CH_2Cl_2 wurde die äquimolare Menge (0.44 g) 1a in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 2 h Rühren bei RT war die Reaktion beendet, angezeigt durch nahezu vollständige Auflösung des Theobromins (die analoge Reaktion in Hexan benötigte 2 Tage). Unlösliches wurde abgefrittet und vom Filtrat das Solvens verjagt. Als Rückstand erhielt man 0.71 g (88%) 3.6/3.7 als farblose Festsubstanz. Auftrennung der beiden Produkte durch Umlösen (CH_2Cl_2 ; CH_2Cl_2 /Toluol; Toluol; in anderen Solventien sehr schlechte Löslichkeit) war nicht möglich, da in den ausgefallenen Niederschlägen die gleiche Produktverteilung vorlag wie in Lösung.

$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{BN}_6\text{O}_2$ 402.4

ber. C 59.70 H 8.77 N 20.89

gef. C 59.12 H 8.79 N 21.35

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 3.1 und 3.2 (Seite 61 und 62)

IR-Spektrum (Nujol/Hostafon): 3375, 3115 ν_{NH} ; 1692, 1640, 1610, 1580

$\nu_{\text{C=O}}$ oder $\nu_{\text{C=N}}$

Versuch 3.5: 6-O-(tert.-Butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-boryl-9-isopropyl-hypoxanthin, 3.8

0.11 g (0.62 mmol) 9-ⁱPropyl-hypoxanthin und 0.13 g (0.62 mmol) 1a in 5 ml Hexan wurden 5 h bei RT gerührt. Nach Abfritten von etwas Unlöslichem und Entfernen des Solvens erhielt man 0.22 g (89%) 3.8 als

farbloses Öl. Kristallisationsversuche bei -78°C schlugen fehl (Hexan; Toluol).

$\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{BN}_6\text{O}$ 400.4

ber. C 63.00 H 9.31 N 20.99

gef. C 63.61 H 9.69 N 20.07

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 3.1, 3.2 und 3.3 (Seite 61 - 63)

IR-Spektrum (Nujol/Hostaflon): $3450\text{ w } \nu_{\text{NH}}$; 1592 vs , $1569\text{ s } \nu_{\text{C=N}}$

Versuch 3.6: 9-(tert.-Butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-boryl-hypoxanthin, 3.9

Der 2.5 mmol-Ansatz (0.34 g Hypoxanthin; 0.55 g 1a in jeweils 10 ml Hexan) wurde 24 h bei RT gerührt. Nach dem Abfritten von etwas Unlöslichem (0.08 g; 0.6 mmol Hypoxanthin) wurde vom Filtrat das Solvens entfernt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte das Vorliegen eines Produktgemisches von 3.9:3.10:3.11 im Molverhältnis von 50:35:15% an. 3.9 konnte daraus durch Umlösen aus 10 ml Toluol/Hexan (1:1) in 16proz. Ausbeute (0.18 g; Zers. 180°C) erhalten werden. 3.10 und 3.11 sind wesentlich besser löslich.

Die analoge Umsetzung in CH_2Cl_2 führte zu einer Produktverteilung von 25:50:25%.

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{BN}_6\text{O}$ 358.3

Molmasse: 358 (MS, ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 3.1 und 3.2 (Seite 61 und 62)

IR-Spektrum (Nujol/Hostaflon): $1675\text{ s } \nu_{\text{C=O}}$; 1595 , $1570\text{ m } \nu_{\text{C=N}}$

Versuch 3.7: Isomerengemisch aus 6,9-Bis(tert.-butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)boryl-hypoxanthin, 3.10 und 1,7-Bis(tert.-butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)boryl-hypoxanthin, 3.11

Zu 0.17 g (1.3 mmol) Hypoxanthin in 10 ml Hexan wurden 0.57 g (2.6 mmol) 1a in 20 ml Hexan zugetropft. Nach 10 h Rühren bei RT entfernte man das Solvens im öV. Die ¹H-NMR-spektr. Untersuchung des Rückstandes ergab, daß ein Produktgemisch 3.10:3.11 (Molverhältnis 2:1) vorlag. Aus einem Hexan/Toluol-Gemisch fielen bei -78°C 0.5 g (69%, Zers. 182°C) 3.10/3.11 als farbloses Pulver aus.

$C_{31}H_{58}B_2N_8O$ 580.5

ber. C 64.14 H 10.07

gef. C 62.99 H 9.46

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 3.1 und 3.2 (Seite 61 und 62)

IR-Spektrum (Nujol/Hostafilon): 3440, 3370, 3295 w ν_{NH} ; 1680 m $\nu_{C=O}$;

1630, 1590, 1560 s $\nu_{C=N}$

VERSUCH ZU KAPITEL 4

Versuch 4: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1a, mit Thioharnstoff

0.38 g Thioharnstoff und 1.11 g 1a (beides 5.0 mmol), gelöst in 50 ml Hexan, wurden 3 h bei RT gerührt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum (3 Signale: 40.5, 32.8, 25.6; Integral 1:1:5) zeigte danach vollständige Umsetzung von 1a an. Es lag danach ein Produktgemisch vor. Nach Abfritten des überschüssigen Thioharnstoffs (0.25 g; 3.3 mmol) und Verjagen des LM im ÖV belegte das ^1H -NMR-Spektrum eine Produktverteilung von 4.2:4.3:4.4 im Molverhältnis 30:35:35. Nach 3 Tagen Rühren bei RT bzw. 5 h Erhitzen bei 80°C (10^{-2} Torr) war kein triborierter Isothioharnstoff 4.2 mehr nachweisbar. Das gebildete Diboryl-carbodiimid 4.3 konnte durch Kristallisation (Abkühlen der Lösung) aus Hexan/Toluol abgetrennt werden. Ausbeute: 0.41 g (45%, Schmp. 52°C , spektroskopische Daten: übereinstimmend mit denen aus Versuch 5.1). Das Thioboran 4.4 konnte nicht analysenrein erhalten werden, da 4.3 nicht vollständig ausfiel.

Spektroskopische Daten des N,N',S-Tri(tert.-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl-isothioharnstoffs, 4.2:

^{11}B (Hexan): 32.8 (BN_2S), 26 (BN_3).

^1H (C_6D_6): 6.60 a, 4.44 b, 3.13 c, 2.88 d NH's; 1.5 - 1.05 Rest.

^{13}C (C_6D_6): 142.4 CN_2S ; 52.5 - 50.4 C1,5; 49.6 - 48.8 CMe_3 ,

40.4 - 39.5 C2,4; 34.0 - 27.3 C6,7, CMe_3 ; 18.8 - 18.3 C3.

IR-Spektrum: 1665 s $\nu_{\text{C}=\text{N}}$

VERSUCHE ZU KAPITEL 5

Versuch 5.1: N,N'-Bis-(tert.-butylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpi-
peridino)boryl-carbodiimid, 4.3

Die Reaktion von 0.22 g (5.2 mmol) Cyanamid mit 0.93 g (4.2 mmol) 1a in 30 ml Hexan war nach 2 h Rühren bei RT beendet. Nicht umgesetztes Cyanamid (0.13 g; 3.0 mmol) wurden abgefrittet und vom Filtrat alles Flüchtige entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan bei -78°C umkristallisiert, wobei 0.62 g (63%; Schmp. 54°C) 4.3 als farblose Substanz erhalten wurde.

$C_{27}H_{56}B_2N_6$ 486.4

ber. C 66.67 H 11.60 N 17.28

gef. C 66.91 H 11.51 N 16.65

Molmasse: 486 (MS, ^{11}B)

^{11}B -, 1H - und ^{13}C -NMR-Daten: Tabelle 5.1 (Seite 85)

^{15}N (CDCl₃): -260.4 (NH^tBu), $^1J(NH)$ = 80.4 Hz

IR-Spektrum: Abb. 5.1 (Seite 86)

Versuch 5.2: Umsetzung von 4.3 mit tmpBCl₂

0.26 g (1.2 mmol) tmpBCl₂ und 0.57 g (1.2 mmol) 4.3 wurden in 15 ml Hexan 30 h unter Rückfluß erhitzt. ^{11}B -NMR-spektroskopisch konnten nur die Edukte nachgewiesen werden (34.6 und 24.6 ppm, Integral 1:2).

Versuch 5.3: Umsetzung von 5.3 mit MeBr_2

Zu 0.11 g (0.62 mmol) MeBr_2 in 10 ml Hexan wurden bei -50°C 0.30 g (0.62 mmol) 4.3 in 10 ml Hexan innerhalb 30 min zugetropft. Es trat dabei ein Niederschlag auf, der sich beim Auftauen wieder auflöste. Nach 18 h Rühren bei RT war wiederum ein farbloser Feststoff ausgefallen, der abgefrittet und getrocknet wurde (0.21 g; IR: $2200\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{NCN}}$). Vom Filtrat wurde alles Flüchtige abgezogen und 0.15 g (0.5 mmol) $(^t\text{BuNH})(\text{tmp})\text{BBR}$ ($^{11}\text{B} = 28.6$; ^1H (CH_2Cl_2) = 4.56 NH, 1.6 6H, 1.36 9H, 1.27 12H)¹⁾ erhalten.

Versuch 5.4: Umsetzung von 4.3 mit MoCl_5

Zu 0.48 g (1.8 mmol) MoCl_5 wurden unter Eisbadkühlung die äquimolare Menge an 4.3 (0.86 g) in 20 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 7 Tagen Rühren bei RT zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum außer 4.3 (24.0 ppm; 80%) ein weiteres Signal bei 30.3 ppm (20%; $(^t\text{BuNH})(\text{tmp})\text{BCl}^{1)}$). Vierstündiges Rückflußkochen in CH_2Cl_2 erbrachte nur geringe Veränderung des Substanzverhältnisses. IR-Spektrum (CH_2Cl_2): $2240\text{ s } \nu_{\text{NCN}}$

Versuch 5.5: Umsetzung von 4.3 mit $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$

Je 0.5 mmol $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0.19 g) und 4.3 (0.24 g) in 20 ml Toluol wurden 24 h bei RT gerührt. Die rote Reaktionslösung färbte sich dabei zunehmend dunkler, wobei sich wenig brauner Niederschlag (Schmp. $>300^\circ\text{C}$, amorphes Pd) bildete. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung waren zwei Signale (zu 80% 4.3 bei 24.4 ppm und zu 20% $(^t\text{BuNH})(\text{tmp})\text{BCl}$ bei 31.0 ppm) zu sehen.

Versuch 5.6: Isomerengemisch aus N-(tert.-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl-N'-propyl-carbodiimid, 5.3a und N-(tert.-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl-N-propyl-cyanamid, 5.4a

Im Laufe von 20 min wurden 0.55 g (2.5 mmol) 1a in 5 ml Hexan zu der äquimolaren Menge (0.21 g) ⁿPropyl-cyanamid, gelöst in 10 ml Hexan und 3 ml CH₂Cl₂, getropft. Nachdem eine Stunde gerührt wurde, entfernte man die LM im ÖV. 0.68 g (88%) 5.3a/5.4a blieben als farbloses Öl zurück. Das Isomerengemisch ist destillativ (135°C, 10⁻² Torr) nicht trennbar.

C₁₇H₃₅BN₄ (306.3)

ber. C 66.66 H 11.52 N 18.29

gef. C 66.34 H 10.55 N 18.34

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 5.1 (Seite 85)

IR-Spektrum: 3418 w ν_{NH}; 2190 vs ν_{N=C=N}

Versuch 5.7: N-(tert.-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boryl-N'-iso-propyl-carbodiimid, 5.3b

Die Darstellung erfolgte wie in Versuch 5.6 aus 2.30 g (10.4 mmol) 1a und 0.88 g (10.4 mmol) ⁱPropyl-cyanamid. Ausbeute: 3.02 g (94%) 5.3c als farbloses Öl.

C₁₇H₃₅BN₄ (306.3)

ber. C 66.66 H 11.52 N 18.29

gef. C 66.54 H 11.56 N 18.95

Molmasse: 306 (MS, ¹¹B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 5.1 (Seite 85)

IR-Spektrum (CH₂Cl₂): 3415 w ν_{NH}; 2163 vs ν_{N=C=N}

Versuch 5.8: N-(tert.-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-
boryl-N'-tert.-butyl-carbodiimid, 5.3c

Darstellung wie in Versuch 5.6 beschrieben.

Ansatzgröße: 0.26 g (2.7 mmol) ^tButyl-cyanamid, 0.59 g (2.7 mmol) in 20 ml Hexan. Ausbeute: 0.87 g (98%) 5.3c als farbloses Öl.

$C_{18}H_{37}BN_4$ (320.3)

ber. C 67.49 H 11.64 N 17.49

gef. C 66.76 H 10.67 N 17.27

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 5.1 (Seite 85)

IR-Spektrum: Abb. 5.2 (Seite 91)

Versuch 5.9: Bis(N-(tert.-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-
boryl-N'-iso-propyl-carbodiimid)-di-chloro-palladium(II)

1.04 g (3.4 mmol) 5.3b und 0.65 g (1.7 mmol) $PdCl_2(PhCN)_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 wurden 24 h bei RT gerührt. Alles Flüchtige verjagte man im ÖV. Der dunkelbraune Rückstand wurde in 30 ml Hexan und 5 ml Toluol suspendiert und Unlösliches abgefrittet. Aus dem Filtrat fielen bei $-20^\circ C$ 0.70 g (52%) 5.5 in rotbraunen Kristallen (Schmp. $115-118^\circ C$) an.

$C_{34}H_{70}Cl_2B_2N_8Pd$ 789.9

ber. C 51.70 H 8.93 N 14.19

gef. C 51.43 H 9.01 N 14.31

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 5.1 (Seite 85)

IR-Spektrum (Nujol/Host.): 2190 vs $\nu_{N=C=N}$

VERSUCHE ZU KAPITEL 6

Versuch 6.1: Versuche zur Darstellung von 2-Amino-1-phenyl-
1,2-dicarba-closo-dodecaboran(12) 6.1

a) Zu einer Lösung von 2.33 g (10.3 mmol) 1-Phenyl-2-lithio-o-carboran¹⁵⁾ in 20 ml Toluol wurden langsam 1.23 g (10.3 mmol) Phenylazid in 10 ml Toluol zugetropft. Nach 10 h Rühren bei RT addierte man unter Eisbadkühlung 20 ml eines MeOH/HCl_{konz.}-1:1-Gemisches. Zur vollständigen Hydrolyse des Triazen-Zwischenproduktes wurde der Reaktionskolben 4 h bei 70°C gehalten. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Produkt mit 40 ml Et₂O ausgeschüttelt. Die org. Phase trocknete man über Na₂SO₄ und verjagte alles Flüchtige im Vakuum. Der rotbraune Rückstand wurde in 30 ml Hexan umkristallisiert. Es wurden dabei 0.72 g eines gelblichen Pulvers erhalten, welches zu gleichen Anteilen aus 6.1 (¹H (CDCl₃): 7.73-7.36 H_{ar}; 2.8 NH₂. ¹³C (CDCl₃: 96.2 C-N; 87.5 C-Ph) und Edukt (¹H (CDCl₃): 7.74-7.36 H_{ar}; 3.9 CH. ¹³C (CDCl₃): 76.5 C-Ph; 60.1 C-H) bestand. Trennung durch nochmaliges Umkristallisieren gelang nicht.

b) Das elektrophile Aminierungsagens aus 0.48 g (10.2 mmol) MeONH₂ und der äquimolaren Menge MeLi wurde nach Literaturvorschrift¹⁷⁾ bereitet. Bei -78°C tropfte man die analog zu 6.1.a hergestellten 1-Phenyl-2-lithio-o-carboran-Lösung (1.16 g; 5.1 mmol) zu. Nach 2 h Rühren bei -15°C wurden 0.7 ml H₂O addiert. Das ¹H-NMR-Spektrum (7.55-7.27 5H, H_{ar}; 3.97 1H, CH) und der Schmp. bei 65°C belegten lediglich das Vorliegen von 1-Phenyl-o-carboran.

Versuch 6.2: 3-Amino-2-methyl-1-phenyl-1,2-dicarba-closo-
dodecaboran(12), 6.2

Die Darstellungsmethode für B-Amino-Carborane von L.I.Zakharkin¹⁹⁾ wurde optimiert, wobei folgende Vorschrift die höchste Ausbeute ergab:

2.02 g (8.63 mmol) 2-Methyl-1-phenyl-o-carboran und eine Spatelspitze Fe_2O_3 wurden in 40 ml NH_3 bei -60°C vorgelegt. Bei der portionsweisen Zugabe von 0.40 g (17 mmol) Natrium beobachtete man jeweils eine Farbaufhellung von dunkelblau nach rotbraun. Nach einer Reaktionsdauer von 3 h bei -50 bis -40°C gab man langsam gepulvertes KMnO_4 (2.73 g, 17.3 mmol) zu. Der Ammoniak wurde dann zum größten Teil abkondensiert und zum Reaktionsrückstand bei -50°C 20 ml H_2O und 20 ml Toluol getropft. Unter Rühren ließ man über Nacht auftauen. Danach nutschte man den braunen Niederschlag (MnO_2) ab. Das Filtrat wurde mit 2n HCl angesäuert (pH2) und mit dreimal 20 ml Et_2O ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase neutralisierte man mit 2n NaOH und extrahierte viermal mit 50 ml Et_2O . Die org. Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Aus 150 ml Hexan kristallisierten 1.30 g (5.2 mmol, 61%) 6.2 (Schmp. 141°C).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{N}$ 249.37

ber. C 43.35 H 7.68 N 5.62

gef. C 43.10 H 7.87 N 5.55

¹¹B: Tabelle 6.1 (Seite 100)

¹H (CDCl₃): 7.66-7.36 (5H, H_{ar}); 1.68 (3H, Me); 1.46 (br, 2H, NH_2).

¹³C (CDCl₃): 130.2, 128.8 (C_o , C_m); 129.9, 129.5 (C_i , C_p); 77.2, 75.3 (C_1 , C_2); 20.4 (Me).

¹⁴N (CDCl₃): -366.8 ($h_{1/2}$ = 310 Hz).

IR-Spektrum: Abb. 6.2 (Seite 102).

Versuch 6.3: Umsetzung von tmpBCl_2 mit 1-Ph-2-Me-3-NHLi-o- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$

Die 1-Ph-2-Me-3-NHLi-o- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$ -Suspension wurde wie folgt bereitete:

0.25 g (1.0 mmol) des Aminocarborans 6.2 löste man in 20 ml einer Toluol/Hexan-1:1-Mischung. Beim Zutropfen von 0.63 ml (1.0 mmol) $n\text{BuLi}$ -Hexan unter Eisbadkühlung fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach 30 min Rühren bei RT wurde die frisch hergestellte Suspension in den Versuchen 6.3 bis 6.5 eingesetzt.

Das lithiierte o-Carboranamid wurde mit 0.22 g (1.0 mmol) tmpBCl_2 versetzt. Weder nach 20 h Rühren bei RT noch nach zweistündigem Kochen unter Rückfluß war eine Reaktion eingetreten. Nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum lag unverändertes tmpBCl_2 (33.0 ppm) vor. Ferner hatte sich das Carboran-Gerüst teilweise "zersetzt", erkennbar an der Signalanhäufung zwischen 0 und -20 ppm.

Versuch 6.4: (2-Methyl-1-phenyl-o-carboran-3-ylamino)(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)fluoro-boran, 6.3b

Die nach Versuch 6.3 dargestellte Amid-Suspension tropfte man bei RT innerhalb von 30 min zu 0.19 g (1.0 mmol) tmpBF_2 in 10 ml Hexan. Der Niederschlag löste sich dabei fast vollständig auf. Alles Flüchtige wurde im ÖV abkondensiert, der ölige Rückstand in 20 ml Pentan digeriert und Unlösliches (LiF) abgefrittet. Nach nochmaligem Abziehen des LM verblieben 0.35 g (0.8 mmol, 84%) 6.3b als farbloses, sehr zähes Öl.

$C_{17}H_{37}B_{11}FN_2$ 407.4

^{11}B (Hexan): 24.4 (1B, BN_2F); -1 bis -15 (10B).

1H ($CDCl_3$): 7.63-7.28 (5H, H_{ar}); 1.71, 1.66 (3H, Me); 1.55 (6H, H2-4);
1.24-1.13 (12H, H6,7).

Versuch 6.5: (Diisopropylamino)(2-methyl-1-phenyl-o-carboran-3-yl-
amino)chloro-boran, 6.3c

Die Darstellung erfolgte wie für 6.3b beschrieben. Eingesetzt wurden 1.00 g (4.0 mmol) 1-Ph-2-Me-3- $NH_2-C_2B_{10}H_9$ 6.2, 6.4 ml (4.0 mmol) $nBuLi$ -Hexan und 0.72 g (4.0 mmol) iPr_2NBCl_2 . Die Reaktionskontrolle durch das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte, daß das iPr_2NBCl_2 erst nach 2 h Rückflußbedingungen abreagiert hatte. Ausbeute: 0.84 g zu ca. 20% verunreinigtes 6.3c. Die Nebenprodukte konnten durch Kristallisation aus Hexan bei $-78^\circ C$ nicht abgetrennt werden.

$C_{15}H_{32}B_{11}ClN_2$ 394.8

ber. C 45.63 H 8.17 N 7.10

gef. C 49.66 H 9.25 N 7.38

^{11}B (Hexan): 39.5 (0.2B, ?); 28.0 (1B, BN_2Cl); 0 bis -20 ppm (15B).

1H ($CDCl_3$): 7.59-7.38 (H_{ar}); 1.77, 1.73 (Me); 3.7-3.5, 1.08-0.72 (iPr).

Versuch 6.6: Umsetzung von 1-Ph-2-Me-3-N(H)B(F)tmp-C₂B₁₀H₉ 6.3b mit
 $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$

0.30 g (0.72 mmol) 6.3b und 0.11 g (0.72 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ in 30 ml Hexan wurden 27h bei RT gerührt. Im ¹¹B-NMR-Spektrum waren die Signale zwischen 0 und -20 ppm nicht mehr aufgelöst, was auf eine teilweise Zersetzung des Carboran-Körpers hinwies. Die Absorption bei 24.3 ppm blieb unverändert, d.h., HF-Abspaltung war nicht eingetreten.

Versuch 6.7: Umsetzung von 1-Ph-2-Me-3-N(H)B(Cl)NⁱPr₂-C₂B₁₀H₉ 6.3c
 mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$

0.79 g (2.0 mmol) 6.3c versetzte man mit 0.30 g (2.0 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$. Die Suspension wurde 24 h bei RT gerührt. Die ¹¹B- (31.0, 27.0 (BN₂Cl), 19.0 (B=N?) im integralen Verhältnis 1:5:1; 0.8 bis -19.5 (Polyboran-Einheit)), ¹H- und ¹³C-spektroskopische Untersuchung belegten ein komplexes Reaktionsgemisch, dessen Aufarbeitung nicht lohnte.

IR-Spektrum (Nujol): 3412, 3364 w ν_{NH} ; 2600-2500 s ν_{BH} ; 2261 w;

1937 m $\nu_{\text{B=N}}$

VERSUCHE ZU KAPITEL 7

Versuch 7.1: (μ -tert.-Butylamino)(μ -2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-
tetraboran(8), 7.3

2.8 mmol B_3H_7 -THF wurden bei $-20^\circ C$ (bei höheren Temperaturen trat Etherspaltung ein) aus $[^nBu_4N]B_3H_8$ (0.80 g, 2.8 mmol) und I_2 (0.35 g, 1.4 mmol) in 50 ml THF dargestellt²⁰). Ausgefallenes Tetrabutylammoniumiodid störte bei der Weiterreaktion nicht.

Zu der frisch dargestellten B_3H_7 -THF-Lösung tropfte man unter Eisbadkühlung innerhalb einer Stunde 0.62 g (2.8 mmol) 1a in 10 ml Hexan zu. Das Integral des ^{11}B -NMR-Spektrums ergab, daß nur ca. 30% des B_3H_7 -THF ($^{11}B = -7.8$ und -12.5 ppm) verbraucht worden war, 1a jedoch vollständig abreagiert hatte. Restliches Iminoboran 1a war dimerisiert ($^{11}B = 34.2$). Um die Dimerisierung von 1a zu vermeiden, wurde die Umsetzung auch bei niederen Temperaturen ($-40^\circ C$) durchgeführt. Dort trat keine Reaktion ein. Bei höherer Temperatur als $10^\circ C$ entstanden vermehrt Ether-Spaltprodukte. Eine Reaktionstemperatur von $0^\circ C$ war daher notwendig, auch wenn teilweise Dimerisierung eintrat. Insgesamt wurden 1.40 g (6.3 mmol) 1a zugegeben, bis ^{11}B -NMR-spektroskopisch kein B_3H_7 -THF mehr nachweisbar war. Alles Flüchtige wurde bei $-20^\circ C$ im HV verjagt und der Rückstand in 20 ml Hexan suspendiert. Unlösliches (Ammonium-Salze) wurde abzentrifugiert. Aus der Lösung fielen nach 14 Tagen bei $-20^\circ C$ insgesamt 0.34 g 7.3 (1.3 mmol; 46%) in farblosen Kristallen (Schmp. $62-65^\circ C$) an.

$C_{13}H_{34}B_4N_2$ (261.67)

ber. C 59.67 H 13.10 N 10.71

gef. C 57.94 H 13.08 N 9.12

^{11}B : Tabelle 7.1 und Abb. 7.1 (Seite 110 und 111)

^1H (CDCl_3): 1.57, 1.31, 1.27 (s, 6:3:3H, H₆,7,6',7'); 1.26 (s, 9H, CMe₃); 1.8-1.2 (m, 6H, H₂,3,4); 2.14 (s bei ^{11}B -Entkopp- lung, 1H, B₄H); 4.0-0.5 (m, 6H, BH).

^{13}C (CDCl_3): 64.3, 63.0 (C₁,5); 52.7 (CMe₃); 36.8, 36.7 (C₂,4); 31.4 (CMe₃); 32.4, 30.0, 26.8, 25.8 (C₆,7,6',7'); 17.0 (C₃).

^{14}N (CDCl_3): -200 ($^t\text{Bu-N}$); -305 (tmp-N).

IR-Spektrum: Abb. 7.2 (Seite 113)

Versuch 7.2: Umsetzung von tmpB=NCMe₃, 1a, mit [$^n\text{Bu}_4\text{N}$]B₃H₈

Eine äquimolare Mischung aus 0.85 g (3.0 mmol) [$^n\text{Bu}_4\text{N}$]B₃H₈ und 0.66 g 1a in 50 ml Methylenchlorid wurden 20 h unter Rückfluß gehalten. NMR-spektroskopisch war lediglich die Dimerisierung des Iminoborans festzustellen.

Versuch 7.3: Umsetzung von tmpB=NCMe₃, 1a, mit Pentaboran(9)

0.04 g (0.6 mmol) B₅H₉ und 0.22 g (1.0 mmol) 1a in 20 ml CH₂Cl₂/Hexan (1:1) wurden 24 h bei RT gerührt. Pentaboran(9) blieb unverändert (^{11}B = -13.6, -52.2), etwas 1a dimerisierte zu 2.

Versuch 7.4: 11-(1'-Azonia-2',2',6',6'-tetramethyl-cyclohexyl)(tert.-butylamino)-arachno-undecaboran(14), 7.12

Zu 0.61 g (5.0 mmol) Decaboran(14) in 30 ml Toluol tropfte man langsam 1.11 g (5.0 mmol) $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1a, in 40 ml Hexan, wobei sich sofort ein gelber Niederschlag bildete. Nach 10 h Rühren bei RT wurde dieser abgefrittet und 3 mal mit wenig Hexan gewaschen. Umkristallisieren aus 70 ml CH_2Cl_2 /Hexan (1:1) ergab 1.31 g (3.8 mmol; 76%) 7.12 gelben Kristallen (Schmp. 185–187°C).

$\text{C}_{13}\text{H}_{41}\text{B}_{11}\text{N}_2$ (344.41)

ber. C 45.34 H 12.00 N 8.13

gef. C 43.75 H 12.17 N 7.67

Molmasse: 346 (^{11}B)

NMR-Spektroskopische Daten: Tabelle 7.3 und 7.4 (Seite 123 und 125)

IR-Spektrum: Abb. 7.4 (Seite 126)

Versuch 7.5: 11-(1'-Azonia-2',2',6',6'-tetramethyl-cyclohexyl)(2'',6''-diisopropyl-phenylamino)-arachno-undecaboran(14), 7.13

Zu 0.61 g (5.0 mmol) $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, gelöst in 20 ml Toluol, wurden 1.61 g (5.0 mmol) $\text{tmpB}=\text{NAr}$, 1b, in 10 ml Hexan gegeben. Abfritten des Niederschlages erbrachte 1.97 g (4.4 mmol; 88%) Rohprodukt. Das Umkristallisieren bereitete Schwierigkeiten, da sich 7.13 auch in polareren Solventien wie CH_2Cl_2 sehr schlecht löste. Aus einem CH_2Cl_2 /THF/DMF-Gemisch (5:5:2) konnten bei -78°C 0.56 g (1.3 mmol; 25%) eines hellgelben Pulvers (Schmp. 245–250°C) der Verbindung 7.13 isoliert werden.

$C_{21}H_{49}B_{11}N_2$ (448.6)

ber. C 56.23 H 11.01 N 6.25

gef. C 55.19 H 11.06 N 6.94

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 7.3 und 7.4 (Seite 123 und 125)

IR-Spektrum (Nujol): 3410, 3285 ν_{NH} ; 2570-2450 ν_{BH}

Versuch 7.6: Umsetzung von 6-(tmpH)(^tBuNH)B-B₁₀H₁₂, 7.12, mit AlCl₃

0.14 g (1.0 mmol) AlCl₃ in 20 ml THF wurden zu 0.35 g (1.0 mmol) 7.12 in 20 ml CH₂Cl₂ gegeben und 20 h unter Rückfluß gehalten. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigte, daß das Edukt 7.12 unverändert vorlag.

Versuch 7.7: Pyrolyse von 6-(tmpH)(^tBuNH)B-B₁₀H₁₂, 7.12

0.26 g (0.8 mmol) 7.12 wurde in Substanz im öV (10⁻³ Torr) langsam erhitzt. Bei Erreichen von 180°C Ölbadtemperatur trat heftige Reaktion ein, die mit einer Farbänderung von gelb nach farblos einherging. Im Kondensat konnten ¹H-NMR-spektroskopisch ^tBuNH₂, tmpH und Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden. Der Feststoff wurde in 10 ml Hexan suspendiert. Lediglich B₁₀H₁₄ konnte in dieser Phase nachgewiesen werden (¹¹B = 13.5, 10.4, 1.5, -34.9 im Verhältnis 2:2:4:2). Der schwerlösliche Rückstand (0.15 g; Schmp. >300°C) 7.15 zeigte folgende NMR-Daten:

¹¹B (CD₂Cl₂) = -5.3 (s, 1B); -15.9 (d, 9B); -36.0 (d, 1B).

¹H (CD₂Cl₂) = 1.77 (6H, H2-4); 1.58 (12H, H6,7); 1.47 (9H, ^tBu).

Versuch 7.8: Umsetzung von tmpB=NCMe_3 , 1a, mit $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{SMe}_2)_2$

0.42 g (1.9 mmol) 1a in 6 ml Hexan gelöst, wurden zu 0.46 g (1.9 mmol) $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{SMe}_2)_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 2 h Rühren bei RT zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum, daß 1a zu dem Dimeren 2 und zu ca. 30% zu 7.16 (^{11}B = 25.0 breit, BN_2 ; -28.0 B9; die restlichen Verschiebungen wurden durch die von $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{SMe}_2)_2$ ²¹⁾ verdeckt: -3.0 B2,4; -19.5 B5,7,8,10; -23.5 B6,9; -39.7 B1,3) abreagiert hatte. Abtrennung vom Edukt durch Kristallisation gelang nicht.

MNDO-BERECHNUNGEN

In den Tabellen 4 und 5 sind die wichtigsten Ergebnisse der MNDO-Berechnungen an borierten Pyrimidinen und Purinen zusammengestellt:

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (pm), Diederwinkel ($^{\circ}$) und Bildungsenthalpien H^f (kJ/mol) der borierten Pyrimidine A - F (Abb. 2.8 und 2.9, Seite 56)

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Bindungslängen						
N1-C2	136	146	132	145	137	142
C2-N3	136	141	142	144	137	142
N3-C4	136	132	147	146	136	144
C4-C5	141	146	147	148	143	147
C5-C6	140	136	136	135	141	136
N1-C6	136	144	137	145	138	144
C2-O2	135	122	135	122	134	123
C4-O4	135	135	122	122	134	123
B2-O2	135	-	135	-	140	-
B4-O4	135	135	-	-	140	-
B1-N1	-	144	-	144	-	152
B3-N3	-	-	145	145	-	152
B-NH ₂	-	-	-	-	143	141
Diederwinkel						
B1-N1-C2-N3	-	175	-	182	-	183
B3-N3-C4-C5	-	-	181	177	-	176
B2-O2-C2-N1	95	-	59	-	138	-
B4-O4-C4-N3	57	50	-	-	26	-
H^f	-362.0	-305.2	-289.7	-278.9	-729.4	-670.4

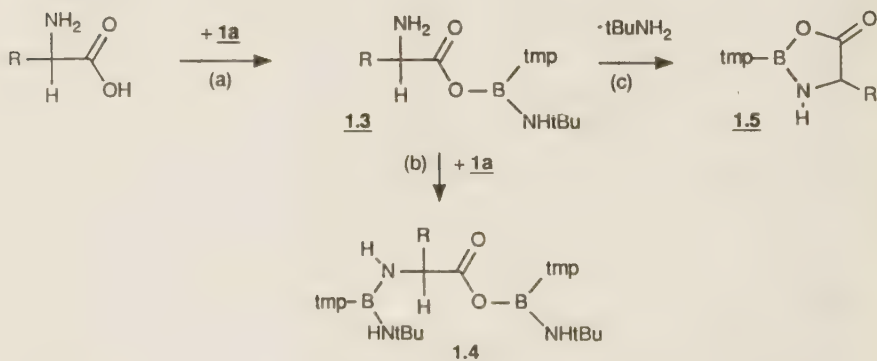
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen (pm), Diederwinkel ($^{\circ}$) und Bildungsenthalpien H^f (kJ/mol) der Hypoxanthin-Tautomeren E und F (Gleichung (3.7), Seite 74) und der entsprechenden boriierten Systeme J und K (Abb. 3.9, Seite 77)

	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>J</u>	<u>K</u>
Bindungslängen				
N1-C2	139	137	137	143
C2-N3	132	135	135	131
N3-C4	139	136	137	141
C4-C5	141	143	144	141
C5-C6	146	142	142	146
N1-C6	145	136	136	148
N7-C8	134	133	133	134
C8-N9	141	141	141	141
C5-N9	138	139	139	138
C6-O6	122	134	135	122
B1-N1	-	-	-	144
B6-O6	-	-	135	-
Diederwinkel				
B1-N1-C2-N3	-	-	-	173
B6-O6-C6-N1	-	-	71	-
H^f	42.7	29.3	-3.8	30.6

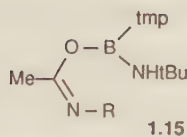
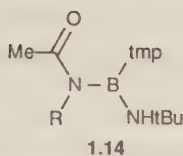
ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Protonenaktive Verbindungen addieren problemlos an die BN-Dreifachbindung in Aminoiminoboranen 1. Daher sollte sich 1 auch unter heterogenen und sehr milden Reaktionsbedingungen zur Borierung biologischer Substanzen, die für die Neutronen-Tumorthherapie von Interesse sind, eignen.

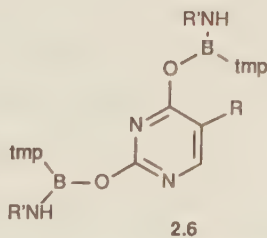
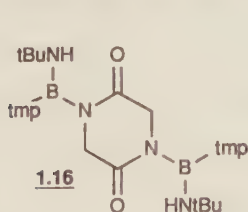
Bei der Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1a, mit α -Aminosäuren konkurriert die doppelte Borierung zu 1.4 mit einer Aminabspaltung zum 1,3,2-Oxazaborolidinon-Derivat 1.5. Das Monoborierungsprodukt 1.3 dient als gemeinsame Zwischenstufe. Zunehmende Sperrigkeit des Substituenten R behindert die Borierung zu 1.4, so daß die intramolekulare Transaminierung zu 1.5 zum Zuge kommt.



Die Reaktivität von 1a gegenüber der $-\text{NH}-\text{CO}-$ Gruppierung in Säureamiden und Peptiden wurde eingehend untersucht. Wie die Umsetzung mit N-Methylacetamid und MNDO-Rechnungen zeigen, ist das Tris(amino)boran 1.14 das energetisch günstigere Reaktionsprodukt. Das Isomere 1.15 wird nur bei sterischer Überfrachtung des Säureamid-Stickstoffs (für $\text{R}' = \text{}^i\text{Pr}$, $\text{}^t\text{Bu}$) durch Insertion von 1a in das Imid-Tautomere gebildet.

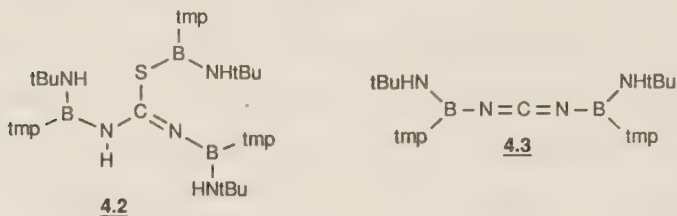


Die Umsetzungen von Aminoiminoboranen mit Pyrimidin-Basen führen zur zweifachen Insertion in die OH-Bindungen der Doppel-Lactim-Tautomeren. Es entstehen die aromatischen Systeme 2.6. Zur Strukturaufklärung tragen insbesondere die ^{15}N - und ^{17}O -NMR-Spektroskopie bei. Eine größere sterische Hinderung bei einer Stickstoff-Borierung der Pyrimidine kann ausgeschlossen werden, da 2,5-Dioxapiperazin mit 1a in hoher Ausbeute das doppelt N-substituierte Produkt 1.16 liefert. MNDO-Berechnungen unterstreichen, daß die Ausbildung eines aromatischen Systems in 2.6 für die O-Borierung verantwortlich ist.

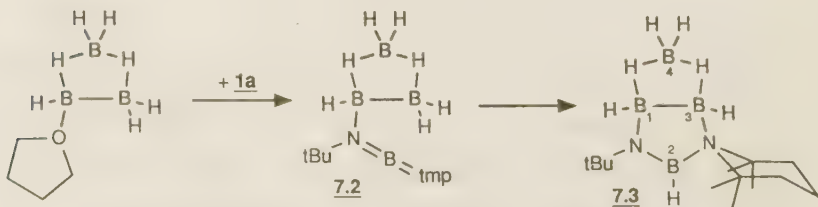


Purin-Basen, wie Adenin und Hypoxanthin, ergeben mit $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1a, aufgrund der größeren Anzahl energetisch gleichwertiger Tautomeren boriierte Produktgemische, die zum Teil schwer zu trennen und zu analysieren sind. Durch selektives Schützen der einzelnen, funktionellen Gruppen werden die Reaktionsmöglichkeiten eingeschränkt und definierte Produkte zugänglich gemacht.

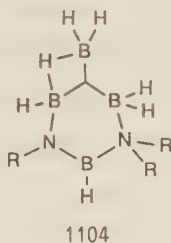
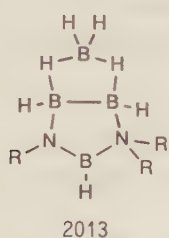
Bei der Reaktion des Aminoiminoborans 1a mit Thioharnstoff entsteht das instabile N,N',S-triborierte Isothioharnstoff-System 4.2, welches bei RT innerhalb weniger Tage das Thioboran 4.4 unter Bildung des Diborylcarbodiimids 4.3 abspaltet. In hoher Ausbeute gelingt die Darstellung dieses Heterokumulens auch direkt aus Cyanamid mit 2 Äquivalenten 1a. Auch monoborierte Carbodiimide lassen sich auf diese Weise aus N-Alkylcyanamiden (Alkyl = i Pr, t Bu) synthetisieren.



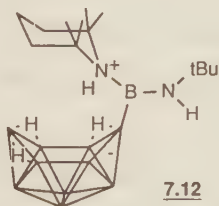
Ferner wird die Reaktivität von Aminoiminoboranen gegenüber Polyboranen untersucht. Die Umsetzung mit B_3H_7 -THF liefert das (μ -Amino)(μ -imino)-tetraboran(8) 7.3, das über Ligandenverdrängung, intramolekularer Hydroborierung und Koordination des tmp-Stickstoffs an ein zweites Bor-Atom der B_3 -Einheit resultiert. 7.3 ist das erste röntgenographisch gesicherte (μ -Imino)polyboran.



NMR-Messungen belegen für 7.3 in Lösung fluktuierendes Verhalten, da die drei Bor-Atome der B_3H_6 -Einheit mit 6 Wasserstoff-Atomen koppeln. Im Kristallgitter nimmt das Triboran-Derivat 7.3 eine Struktur ein, die zwischen zwei Rotameren liegt, die die Dynamik beschreiben. Es handelt sich dabei um die styx-Topologen 2013 und 1104:



Das Aminoiminoboran 1a (isoelektronisch mit Inaninen) setzt sich mit $B_{10}H_{14}$ nicht zum Aza-closo-dodecaboran(12) $B_{11}NH_{10}R_2$ um, sondern zu einem am B6-Atom borierten $B_{10}H_{13}^-$ -Derivat 7.12.



Eine Säure-Base-Reaktion leitet diese Reaktion ein, Folge der aciden Brücken-Wasserstoffe im Decaboran(14). Die Struktur von 7.12 ist spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch gesichert.

LITERATURVERZEICHNIS (aufgelistet nach Kapiteln)

LITERATUR ZUR EINLEITUNG

- 1) W.Kliegel, "Bor in Biologie, Medizin und Pharmazie", Springer Verlag, Heidelberg, New York, 1980.
- 2) G.L.Locher, Am.J.Roentgenol.Ther. 36 (1936) 1.
- 3) L.E.Farr, W.H.Sweet, H.B.Locksley und J.S.Robertson, Trans.Am. Neurol.Assoc. 79 (1954) 110.
- 4) J.C.Carter, E.L.Jozwiak und A.G.Mallinger, Proc.Am.Assoc.Cancer Res. 14 (19773) 100.
- 5) a) B.F.Spielvogel, L.Wojnowich, M.K.Das, A.T.McPhail und K.D.Hargrave, J.Am.Chem.Soc. 98 (1976) 5702.
b) I.H.Hall, M.K.Das, F.Harchelroad jr., P.Wisian-Neilson, A.T. McPhail und B.F.Spielvogel, J.Pharm.Sci. 70 (1981) 339.
- 6) N.E.Miller, Inorg.Chem. 13 (1974) 1459.
- 7) M.F.Hawthorne, E.A.Mizusawa und M.R.Thompson, Inorg.Chem. 24 (1985) 1911.
- 8) D.Gabel, R.Walcyna, F.Wellmann, H.Riesenberg und I.Hocke, in "Proceedings of the first international symposium on neutron capture therapie", Herausgeber R.G.Fairchild und G.L.Brownell, Brookhaven, 1982.
- 9) H.Nöth, Angew.Chem. 100 (1989) 1664; Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 27 (1988) 1603.
- 10) A.Brandl und H.Nöth, Chem.Ber. 118 (1985) 3759.
- 11) G.Geisberger, Diplomarbeit, Universität München, 1987.

LITERATUR ZU KAPITEL 1

- 1) K.Lang, K.Nuetzel und F.Schubert, Ger.Pat. 1130445, Chem.Abstr. 58 (1963) 1488a.
- 2) R.Köster und E.Rothgery, Liebigs Ann.Chem. (1974) 112.
- 3) G.H.L.Nefkens und B.Zwanenburg, Tetrahedron 39 (1983) 2995.
- 4) Shih-Hua Tung, Kua-Min Chang, Shih-Lu Tah, Chia-Chun Liu und Shih-Lin Chang, Chem.Abstr. 66 (1967) 37990m.
- 5) H.C.Brown und A.K.Gupta, J.Organomet.Chem. 341 (1988) 73.
- 6) J.Halström, E.Nebelin und E.J.Pedersen, J.Chem.Res. (1978) 80.
- 7) N.E.Miller, Inorg.Chem. 13 (1974) 1459.
- 8) G.Waltl, Dissertation, Universität München, 1982.
- 9) H.Nöth und S.Weber, Z.Naturforsch. 38B (1983) 1460.
- 10) H.Nöth, Angew.Chem. 100 (1988) 1664; Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 27 (1988) 1603.
- 11) P.Paetzold, Adv.Inorg.Chem. 31 (1987) 123.
- 12) S.Weber, Dissertation, Universität München, 1984.
- 13) E.Salzbrenner, Diplomarbeit, Universität München, 1987.
- 14) A.Brandl, Diplomarbeit, Universität München, 1984.
- 15) G.Geisberger, Diplomarbeit, Universität München, 1987.
- 16) F.Weygand, W.König, R.Buyle und H.G.Viehe, Chem.Ber. 98 (1965) 3632.
- 17) D.L.Hughes, J.J.Bergan und E.J.J.Grabowski, J.Org.Chem. 51 (1986) 2579.
- 18) A.Finch und P.J.Gardner, Prog.Boron Chem. 3 (1977) 177.
- 19) H.A.Skinner und N.B.Smith, J.Chem.Soc. (1953) 4025.
- 20) H.Nöth und B.Wrackmeyer: "NMR Spectroscopy of Boron Compounds", Herausgeber P.Diehl, E.Fluck und R.Kosfeld, NMR Basic Principles and Progress, Vol. 14, Springer Verlag, Berlin, New York, 1978.

- 21) M.Hesse, H.Meier und B.Zeeh: "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- 22) R.Köster und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 115 (1982) 2022.
- 23) I.P.Gerothanassis, R.N.Hunston und J.Lauterwein, J.Magn.Res. 24 (1985) 659.
- 24) J.P.Kintzinger und H.Marsmann: "Oxygen-17 and Silicon-29-NMR", Herausgeber: P.Diehl, E.Fluck und R.Kosfeld; NMR-Basic Principles and Progress Vol. 17, Springer Verlag, Berlin, New York, 1981.
- 25) W.G.Klemperer, Angew.Chem. 90 (1985) 258; Int.Ed.
- 26) a) W.Beck, W.Becker, H.Nöth und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 105 (1972) 2883.
b) K.Hensen und K.P.Messer, Theor.Chim.Acta 9 (1967) 17.
c) H.Nöth, W.Tinhof und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 107 (1974) 518.
- 27) W.von Phillipsborn und R.Müller, Angew.Chem. 98 (1986) 381; Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 25 (1986) 342.
- 28) B.Wrackmeyer, J.Magn.Res. 66 (1986) 172.
- 29) A.H.Cowley und J.R.Schweiger, J.Am.Chem.Soc. 95 (1973) 4179.
- 30) G.Binsch, J.B.Lambert, B.W.Roberts und J.D.Roberts, J.Am.Chem.Soc. 86 (1964) 5564.
- 31) U.Wietelmann, Dissertation, Universität München, 1986.
- 32) S.J.Rettig und J.Trotter, Can.J.Chem. 55 (1977) 958.
- 33) E.Hanecker, Dissertation, Universität München, 1986.
- 34) A.H.Clark und C.A.Anderson, J.Chem.Soc. Chem.Com.(1969) 1082.
- 35) A.Brandl und H.Nöth, Chem.Ber. 118 (1985) 3759.
- 36) V.Göbner, Bericht zum Anorg. Fortgeschrittenen-Praktikum, Universität München, 1987.
- 37) H.Nöth, Z.Naturforsch. 16B (1961) 470.
- 38) D.W.Aubrey, M.F.Lappert und M.K.Majundar, J.Chem.Soc. (1962) 4088.
- 39) P.Kölle, Diplomarbeit, Universität München, 1984.

- 40) A.Brandl, Dissertation, Universität München, 1987.
- 41) A.Brandl und H.Nöth, Chem.Ber. 121 (1988) 1321.
- 42) L.Stryer: "Biochemistry", W.H.Freeman and Company, San Francisco, 1981.
- 43) W.Maringele und A.Meller, Z.anorg.allg.Chem. 443 (1978) 148.
- 44) A.Brandl, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität München, 1987.
- 45) H.-O.Kalinowski, S.Berger und S.Braun: "¹³C-NMR-Spektroskopie", Thieme-Verlag, Stuttgart, 1983.
- 46) K.Neukirchinger, Dissertation, Universität München, 1986.
- 47) W.Maringele und A.Meller, Z.anorg.allg.Chem. 436 (1977) 173.
- 48) W.Maringele und A.Meller. Chem.Ber. 111 (1978) 538.
- 49) J.Schübel, Bericht zum Anorg. Fortgeschrittenen-Praktikum, Universität München, 1987.
- 50) M.J.S.Dewar und W.Thiel, J.Am.Chem.Soc. 99 (1977) 4899.
- 51) J.March: "Advanced Organic Chemistry", 2. Aufl. Mc Graw-Hill, New York, 1977.

LITERATUR ZU KAPITEL 2

- 1) A.Maitra, Indian J.Chem. B16 (1978) 85.
- 2) R.F.Schinazi und W.H.Prusoff, J.Org.Chem. 50 (1985) 841.
- 3) K.Neukirchinger. Dissertation, Universität München, 1986.
- 4) T.Nishimura und I.Iwai, Chem.Pharm.Bull. 12 (1964) 352.
- 5) Y.Sasaki und T.Hashizume, Anal.Biochem. 16 (1966) 1.
- 6) E.Wittenburg, Chem.Ber. 101 (1968) 2132.
- 7) J.P.Kokko, L.Mandell und J.H.Goldstein, J.Am.Chem.Soc. 84 (1962) 1042.
- 8) P.Sasaki und H.Hashizume, Analytical Biochem. 16 (1966) 1.
- 9) F.Coletta, R.Ettore und A.Gambaro, J.Magn.Res. 22 (1976) 453.
- 10) P.Ellis, R.B.Dunlap, A.L.Pollard, K.Seidman und A.Cardin, J.Am. Chem.Soc. 95 (1973) 4398.
- 11) H.Nöth und B.Wrackmeyer, "Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Boron Compounds", Vol. 14 der Reihe "NMR, Principles and Progress", P.Diehl, E.Fluck und R.Kosfeld (Hrsg.), Springer Verlag, Heidelberg, 1978.
- 12) M.Hesse, H.Meier und B.Zeeh: "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- 13) W.Städeli, W.Phillipsborn, A.Wick und I.Kompis, Helv.Chim.Acta 63 (1980) 504.
- 14) G.Hawkes, E.Randall und W.Hull, J.Chem.Soc.Perkin II (1977) 1268.
- 15) S.Chandrasekaran, W.Wilson und D.Boykin, J.Org.Chem. 50 (1985) 829.
- 16) G.Martin, M.Martin und J.-P.Gouesnard: ¹⁵N-NMR-Spectroscopy, Springer Verlag, Berlin Vol. 18, 1981.
- 17) E.Wittenburg, Chem.Ber. 99 (1966) 2380.
- 18) E.R.Blout und M.Fields, J.Am.Chem.Soc. 72 (1950) 479.
- 19) E.Wittenburg, Chem.Ber. 99 (1966) 2391.

- 20) A.R.Katritzky und A.J.Waring, J.Chem.Soc. (1963) 3046.
- 21) M.Schwartz, Dissertation, Universität München, 1987.
- 22) A.Buda und A.Sygula, J.Mol.Struct. (Theochem) 92 (1983) 255.
- 23) M.J.Nowak, K.Szczepaniak, A.Barski und D.Shugar, Z.Naturforsch. 33c (1978) 876.
- 24) J.Mirek und A.Sygula, J.Mol.Struct. (Theochem) 86 (1981) 85.
- 25) K.Hoogsten, Acta Cryst. 16 (1963) 28.

LITERATUR ZU KAPITEL 3

- 1) H.Zimmer, E.R.Andrews und A.D.Sill, Arzneimittel-Forsch. 17
(1967) 607.
- 2) S.S.Chissik, M.J.S.Dewar und P.M.Maitlis, J.Am.Chem.Soc. 83
(1961) 2709.
- 3) J.A.Settepani, J.B.Stokes und A.B.Borkovek, J.Med.Chem. 13
(1970) 128.
- 4) K.Neukirchinger, Dissertation, Universität München, 1986.
- 5) A.Brandl und H.Nöth, Chem.Ber. 118 (1985) 3759.
- 6) C.Nicolau und K.Hildenbrand, Z.Naturforsch. 29c (1974) 475.
- 7) D.M.Grant, L.B.Townsend, M.T.Chenon, R.J.Pugmire und R.P.Panzica,
J.Am.Chem.Soc. 97 (1975) 4636.
- 8) C.Glemarec, G.Remaud und J.Chattopadhyaya, Magn.Res.Chem. 26
(1988) 307.
- 9) E.Blout und M.Fields, J.Am.Chem.Soc. 72 (1950) 479.
- 10) B.Pullman und A.Pullman: Quantum Biochemistry, Wiley-Inter-
sciences, New York, 1963.
- 11) A.Pullman: Electronic Aspects of Biochemistry, S.135, Academic
Press, New York, 1964.
- 12) B.Pullman, H.Berthod und M.Dreyfus, Theoret.Chim.Acta 15 (1969)
265.
- 13) G.Dodin, M.Dreyfus und J.E.Dubois, J.C.S. Perkin II (1976) 438.
- 14) J.Uzawa und K.Anzai, Can.J.Chem. 65 (1987) 2691.
- 15) O.Bensaude, M.Dreyfus, G.Dobin und J.E.Dubois, J.Am.Chem.Soc. 99
(1977) 4438.
- 16) M.Dreyfus, G.Dobin, O.Bensaude und J.E.Dubois, J.Am.Chem.Soc. 99
(1977) 7027.
- 17) J.A.Montgomery und H.J.Thomas, J.Org.Chem. 30 (1965) 3235.

- 18) R.F.Stewart und L.H.Jensen, J.Chem.Phys. 40 (1964) 2071.
- 19) K.Hoogsteen, Acta Cryst. 16 (1963) 907.
- 20) C.L.Angell, J.Chem.Soc. (1961) 504.
- 21) E.Wittenburg, Chem.Ber. 99 (1966) 2380.
- 22) L.Twanmoh, H.B.Wood und J.S.Driscoll, J.Heterocyclic Chem. 10 (1973) 187.
- 23) V.Markowski, G.R.Sullivan und J.D.Roberts, J.Am.Chem.Soc. 99 (1977) 714.
- 24) L.Stryer: Biochemistry, W.H.Freeman and Company, San Franzisco, 1981.
- 25) A.Psoda und D.Shugar, Biochim.Biophys.Acta 247 (1971) 507.
- 26) D.J.Brown und S.F.Mason, J.Chem.Soc. (1957) 682.
- 27) D.Lichtenberg, F.Bergmann, M.Rahat und Z.Neiman, J.Chem.Soc. Perkin (1972) 2950.
- 28) B.Pullman und A.Pullman, Adv.Heterocycl.Chem. 13 (1971) 77.
- 29) A.Sygula und A.Buda, J.Mol.Struct. (Theochem) 92 (1983) 267.
- 30) J.Mirek und A.Sygula, J.Mol.Struct. (Theochem) 86 (1981) 85.

LITERATUR ZU KAPITEL 4

- 1) W.Maringele, Z.anorg.allg.Chem. 467 (1980) 140.
- 2) W.Maringele, Chem.Ber. 115 (1982) 3271.
- 3) J.Bielawski, K.Niedenzu und J.S.Stewart, Z.Naturforsch. 40b (1984) 389.
- 4) K.Neukirchinger, Dissertation, Universität München, 1986.
- 5) G.Geisberger, Diplomarbeit, Universität München, 1987.
- 6) P.Schlack und G.Keil, Liebigs Ann.Chem. 661 (1963) 164.
- 7) E.Vowinkel und G.Claussen, Chem.Ber. 107 (1974) 898.
- 8) A.Brandl und H.Nöth, Chem.Ber. 118 (1985) 1759.
- 9) H.O.Kalinowski und H.Kessler, Org.Magn.Reson. 6 (1974) 305.
- 10) H.O.Kalinowski und H.Kessler, Org.Magn.Reson. 7 (1975) 128.
- 11) C.Summerford und K.Wade, J.Chem.Soc. A (1970) 2010.

LITERATUR ZU KAPITEL 5

- 1) W.Einholz und W.Haubold, Z.Naturforsch. 41b (1986) 1367.
- 2) R.Schroen, Dissertation, Universität Marburg, 1969.
- 3) H.Nöth und B.Wrackmeyer: "NMR Spectroscopy of Boron Compounds", Herausgeber P.Diehl, E.Fluck und R.Kosfeld, NMR Basic Principles and Progress, Vol. 14, Springer Verlag, Berlin, New York, 1978.
- 4) F.Anet und I.Yavari, Org.Magn.Res. 3 (1976) 327.
- 5) P.van Dong, J.de Bie und R.Steur, Tetrahedron Lett. 16 (1973) 1371.
- 6) R.Jefferson, M.F.Lappert, B.Prokai und B.P.Tilley, J.Chem.Soc. (A) (1966) 1584.
- 7) M.Schwarz, Dissertation, Universität München, 1987.
- 8) G.Rajca, W.Schwarz, J.Weidlein und K.Dehnicke, Z.Anorg.Allg.Chem. 522 (1985) 83.
- 9) B.M.Bycroft und J.D.Cotton, J.Chem.Soc. Dalton (1973) 1868.
- 10) R.A.Anderson und F.W.B.Einstein, Acta Cryst. B34 (1978) 271.
- 11) G.Rajca und J.Weidlein, Z.Anorg.Allg.Chem. 538 (1986) 36.
- 12) W.Kammerloher, Bericht zum Anorg. Fortgeschrittenen-Praktikum, Universität München, 1988.
- 13) G.Schmid und L.Weber, Chem.Ber. 107 (1974) 547.
- 14) M.S.Gordon und H.Fischer, J.Am.Chem.Soc. 90 (1968) 2471.
- 15) D.R.Armstrong und G.T.Walker, J.Mol.Struct. (Theochem) 139 (1986) 47.
- 16) G.Sawitzki, W.Einholz und W.Haubold, Z.Naturforsch. 43b (1988) 1179.
- 17) H.Irngartner und W.Götzmann, Angew.Chem. 98 (1986) 359; Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 25 (1986) 338.

LITERATUR ZU KAPITEL 6

- 1) D.M.Goldenberg, R.M.Sharkey, F.J.Princes, E.Mizusawa und M.F.Hawthorne, Proc.Natl.Acad.Sci. USA 81 (1984) 560.
- 2) R.N.Grimes, "Carboranes", Academic Press, New York, London, 1970.
- 3) P.Kölle, Diplomarbeit, Universität München, 1984.
- 4) L.I.Zakharkin und V.N.Kalinin, Zh.Obshch.Khim. 35 (1965) 1882;
J.Gen.Chem.USSR 35 (1965) 1878.
- 5) L.I.Zakharkin und V.N.Kalinin, Zh.Obshch.Khim. 45 (1975) 1293;
J.Gen.Chem.USSR 45 (1975) 1268.
- 6) L.A.Polyakova, K.A.Bilevich, V.I.Bregadze und O.Y.Okhlobystin,
Izv.Akad.Nauk (1972) 1895; Bull.Acad.Sci.USSR Div.Chem.Sci. (1972)
1846.
- 7) C.Süling in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 10/3,
Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, S. 726 ff.
- 8) K.Krohn, Nachr.Chem.Techn.Lab. 35 (1987) 1047.
- 9) P.Beak und B.J.Kokko, J.Org.Chem. 47 (1982) 2822.
- 10) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen, 2nd
Supplement, Vol.1, ch. 4.2; Vol.2, ch. 5.4.1, 8th edition,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982/83.
- 11) L.I.Zakharkin, V.N.Kalinin und V.V.Gedymn, J.Organometal.Chem.
16 (1969) 371.
- 12) L.J.Todd und A.R.Siedle, Progress in NMR Spectroscopy 13 (1979) 87.
- 13) L.J.Todd, A.R.Siedle, G.M.Bodner, S.B.Kuhl und J.P.Hickey,
J.Magnet.Res. 23 (1976) 301.
- 14) B.E.Aufderheide und R.F.Sprecher, Inorg.Chem. 13 (1974) 2286.
- 15) A.R.Siedle, G.M.Bodner, A.R.Gadner, D.C.Beer und L.J.Todd,
Inorg.Chem. 13 (1974) 2322.

- 16) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen, Ergänzungswerk zur 8.Auflage, Band 42, S. 79, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977.
- 17) W.Beck, W.Becker, H.Nöth und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 105 (1972) 2883.
- 18) V.I.Bregadze et al., Dokl.Akad.Nauk SSSR 181 (1968) 910; Dokl. Phys.Chem.Proc.Acad.Sci. USSR 181 (1968) 563.
- 19) Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, Ergänzungswerk zur 8.Auflage, Borverbindungen, Bd. 22 Teil 4, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975.
- 20) H.Trauner, Bericht zum Anorg. Fortgeschrittenen-Praktikum, Universität München, 1989.
- 21) S.Weber, Dissertation, Universität München, 1984.
- 22) Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, Ergänzungswerk zur 8.Auflage, Borverbindungen, Bd.15 S.210, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974.
- 23) H.Nöth, Angew.Chem. 100 (1988) 1664; Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 25 (1988) 1603.
- 24) K.F.Purcell und J.C.Kotz, "Inorganic Chemistry", W.B.Saunders Company, Philadelphia, London, Toronto, 1977, S. 271.
- 25) D.Grafstein, J.Bobinski, J.Dvorak, H.Smith, N.Schwartz, M.S.Cohen und M.M.Fein, Inorg.Chem. 2 (1963) 1120.
- 26) L.I.Zakharkin und V.N.Kalinin, Izv.Akad.Nauk SSSR Ser. Khim. (1965) 579; Bull.Acad.Sci. USSR Div.Chem.Sci (1965) 567.
- 27) P.Paetzold, Adv.Inorg.Chem. 31 (1987) 123.

LITERATUR ZU KAPITEL 7

- 1) R.N.Grimes, "Carboranes", Academic Press, New York, London, 1970.
- 2) P.Paetzold und J.Müller, persönliche Mitteilung, Borchemiker-Tagung 1988.
- 3) P.Paetzold und S.Küpper, Chem.Ber. 122 (1989) 179.
- 4) S.Weber, Dissertation, Universität München, 1984.
- 5) M.Schwartz, Dissertation, Universität München, 1987.
- 6) S.Berner, Diplomarbeit, Universität München, 1985.
- 7) E.Salzbrenner, Dissertation, Universität München, in Vorbereitung.
- 8) G.Kodama, R.W.Parry und J.C.Carta, J.Am.Chem.Soc. 81 (1959) 3534.
- 9) B.F.Gaines und R.Schaeffer, J.Am.Chem.Soc. 86 (1964) 105.
- 10) R.E.DePoy und G.Kodama, Inorg.Chem. 27 (1988) 1116.
- 11) R.W.Parry und L.J.Edwards, J.Am.Chem.Soc. 81 (1959) 3554.
- 12) B.Brellocks, Dissertation, Universität Stuttgart, 1986.
- 13) D.E.Coons und D.F.Gaines, Inorg.Chem. 26 (1987) 1985.
- 14) D.F.Gaines und J.C.Kunz, Inorg.Chem. 27 (1988) 1839.
- 15) D.F.Gaines und J.C.Kunz, Inorg.Chem. 24 (1985) 2871.
- 16) L.D.Brown und W.N.Lipscomb, Inorg.Chem. 16 (1977) 1.
- 17) B.Brellocks, H.Binder, B.Frei, A.Simon und B.Hettich, Chem.Ber. im Druck.
- 18) D.F.Gaines und S.J.Hildebrandt: Metal Interactions with Boron Clusters S.122, Plenum Press, New York, 1982.
- 19) C.R.Peters und C.E.Nordman, J.Am.Chem.Soc. 82 (1960) 5758.
- 20) W.W.Lipscomb, Advan.Inorg.Chem.Radiochem. 1 (1959) 198.
- 21) R.T.Paine und R.W.Parry, Inorg.Chem. 11 (1972) 268.
- 22) C.E.Nordman und C.Riemann, J.Am.Chem.Soc. 81 (1959) 3538.
- 23) J.D.Glore, J.W.Rathke und R.Schaeffer, Inorg.Chem. 12 (1973) 2175.
- 24) S.J.Adrews und A.J.Welch, Inorg.Chim.Acta 88 (1984) 153.

- 25) B.R.Adams, G.M.Edverson, D.F.Gaines und T.G.Hill, Inorg.Chem. 26 (1987) 1813.
- 26) D.E.Coons und D.F.Gaines, Inorg.Chem. 26 (1987) 1985.
- 27) B.C.Harrison, I.C.Solomon, R.D.Hites und M.J.Klein, J.Inorg.Nucl. Chem. 14 (1960) 195.
- 28) U.Wietelmann, Dissertation, Universität München 1986.
- 29) E.L.Muetterties, "Boron Hydride Chemistry", Academic Press, New York, London, 1975.
- 30) C.K.Narula und H.Nöth, Inorg.Chem. 23 (1984) 4147.
- 31) H.Nöth, Prog. Boron Chem. 3 (1970) 211.
- 32) P.Kölle und H.Nöth, Chem.Rev. 85 (1985) 399.
- 33) Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie, Ergänzungswerk zur 8.Auflage, Borverbindungen, Bd.20, S.178, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974.
- 34) P.H.Wilks und J.C.Carter, J.Am.Chem.Soc. 88 (1966) 3441.
- 35) J.D.Kennedy, Progress in Inorganic Chemistry 35 (1986) 211.
- 36) L.J.Guggenberger, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972) 114.
- 37) E.Sato, T.Yamamoto, J.R.Wilkinson und L.J.Todd, J.Organomet.Chem. 86 (1975) 243.
- 38) M.A.Beckett, J.D.Kennedy, J.Chem.Soc., Chem.Com. (1983) 575.
- 39) W.D.Phillips, H.C.Miller und E.L.Muetterties, J.Am.Chem.Soc. 81 (1959) 4496.
- 40) G.M.Bodner, A.R.Siedle und L.J.Todd, J.Inorg.Nucl.Chem. 33 (1971) 3671.
- 41) H.Nöth und B.Wrackmeyer, "Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Boron Compounds", Vol. 14 der Reihe "NMR, Principles and Progress", P.Diehl, E.Flück und R.Kosfeld (Hrsg.), Springer Verlag, Heidelberg, 1978.
- 42) B.Rasthofer, Diplomarbeit, Universität München, 1984.

- 43) R.Staudigl, Dissertation, Universität München, 1981.
- 44) Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie, Ergänzungswerk zur 8.Auflage, Borverbindungen, Bd.20 S.174, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974.
- 45) A.Tippe und W.Hamilton, Inorg.Chem. 8 (1969) 464.
- 46) E.Mizusawa, S.E.Rudnick und K.E.Eriks, Inorg.Chem. 19 (1980) 1188.
- 47) H.Nöth und H.Pommerening, Angew.Chem. 92 (1980) 481;
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 19 (1980) 425.
- 48) H.Fusstetter, H.Nöth, J.C.Huffman und R.Schaeffer, Z.Naturforsch. 31B (1976) 1441.
- 49) L.Trefonas und W.N.Lipscomb, J.Chem.Phys. 28 (1958) 45.
- 50) H.Trauner, Bericht zum Anorg. Fortgeschrittenen-Praktikum, Universität München, 1989.
- 51) B.Brellochs, unveröffentlichte Ergebnisse, Univ. München, 1988.
- 52) F.Klanberg und E.L.Muetterties, Inorg.Chem. 5 (1966) 1955.
- 53) J.Mangold, H.L.Goldstein, M.Hillman, R.J.Polak und J.W.Szymansky, Inorg.Chem. 2 (1963) 1089.
- 54) M.F.Hawthorne, R.L.Pilling und R.N.Grimes, J.Am.Chem.Soc. 89 (1967) 1067.
- 55) R.J.Pace, J.Williams und R.L.Williams, J.Chem.Soc. (1961) 2196.

LITERATUR ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL

- 1) S.Weber, Dissertation, Universität München, 1984.
- 2) H.Nöth und S.Weber, Z.Naturforsch. 38b (1983) 1460.
- 3) P.Kölle, Diplomarbeit, Universität München, 1984.
- 4) R.E.Bowman, J.Chem.Soc. (1950) 1342.
- 5) R.P.Mariella und K.H.Brown, J.Org.Chem. 36 (1971) 735.
- 6) H.Reihlen und L.Knopfle, Liebigs Ann.Chem. 210 (1936) 523.
- 7) L.Birkhofer, A.Ritter und P.Neuhausen, Liebigs Ann.Chem. 659 (1962) 190.
- 8) E.Wittenburg, Chem.Ber. 99 (1966) 2380.
- 9) E.Wittenburg, Chem.Ber. 101 (1968) 1095.
- 10) C.W.Whitehead, J.Am.Chem.Soc. 74 (1952) 4267.
- 11) J.A.Montgomery und H.J.Thomas, J.Org.Chem. 30 (1965) 3235.
- 12) C.Temple, C.L.Kussner und J.Montgomery, J.Med.Chem. 5 (1962) 866.
- 13) A.F.Lockerill, A.Deacon, R.G.Harrison und D.Osborne, Synthesis 2 (1976) 592.
- 14) V.I.Stanko, V.V.Kopylov und A.I.Klimova, Zh.Obshch.Khim. 35 (1965) 1433; J.Gen.Chem.USSR 35 (1965) 1437.
- 15) E.Mizusawa, H.L.Dahlman, S.J.Bennett, D.M.Goldenberg und M.F.Hawthorne, Proc.Natl.Acad.Sci. USA 79 (1982) 3011.
- 16) R.O.Lindsay und C.F.Allen, Org.Synthesis 22 (1942) 96.
- 17) P.Beak und B.J.Kokko, J.Org.Chem. 47 (1982) 2822.
- 18) L.I.Zakharkin und A.V.Kazantsev, Izv.Akad.Nauk SSSR Ser.Khim. (1965) 2190; Bull.Acad.Sci. USSR Div.Chem.Sci. (1965) 2153.
- 19) L.I.Zakharkin, V.N.Kalinin und V.V.Gedymin, J.Organometal.Chem. 16 (1969) 371.
- 20) B.Brellocks, Dissertation, Universität Stuttgart, 1986.
- 21) W.H.Knoth und E.L.Muettterties, J.Inorg.Chem 20 (1961) 66.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Gilbert Geisberger
Geburtsdatum: 15. Juli 1962
Geburtsort: Altötting
Wohnort: Schillerstr. 58, 8262 Altötting
Familienstand: ledig
Eltern: Erich Geisberger, Betriebsleiter
Hulda Geisberger, geb. Walter, Buchhalterin

Ausbildung:

Schulausbildung: 1968 - 1971
Grundschule Hirten-Wald a.d.Alz
1971 - 1972
Grundschule Altötting
1972 - 1974
König-Karlmann-Gymnasium Altötting
1974 - 1981
Theodor-Heuss-Gymnasium Dinslaken,
Nordrhein-Westfalen
Juni 1981: Allgemeine Hochschulreife

Studium: 1981 - 1986
Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München
Mai 1984: Diplomvorprüfung
Mai 1986: Diplomhauptprüfung
Juli 1986 - Januar 1987
Diplomarbeit unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. H. Nöth
März 1987 - vorauss. April 1989
Anfertigung der Dissertation unter gleicher Anleitung

Berufstätigkeit: seit März 1987 angestellt als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorg. Chemie der Universität München

